

GOVERNO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
Faculdade de Engenharia de Várzea Grande

Graduação em Engenharia Química

Cinética Química e Cálculo de Reatores I

Prof. Jânio Alves Ribeiro

Esta postila está em edição e não deve ser considerada como material completo. Em função da urgência na adaptação ao ensino flexibilizado, as referências, índices, lista de tabelas e figuras, etc. ainda não foram adicionadas.

ÍNDICE

Unidade I - REAÇÕES QUÍMICAS E BALANÇO DE MASSA

- Aula 1: Balanço de Massa em Sistemas Reacionais
- Aula 1: Atividades relacionadas aos conceitos de balanço de massa
- Aula 2: Atividades relacionadas à construção do conceito de taxa de reação
- Aula 3: Classificação das reações químicas
- Aula 3: Molecularidade e Ordem de Reação
- Aula 3: Ordem de reação e reversibilidade

UNIDADE II - ESTEQUIOMETRIA DAS REAÇÕES

- Aula 4: Introdução à Estequiometria das Reações
- Aula 5: Tabelas Estequiométricas para Sistemas com Volumes Constantes
- Aula 6: Tabelas Estequiométricas para Sistemas com Volumes Variáveis
- Aula 7: Tabelas Estequiométricas para Sistemas com Reações Múltiplas

UNIDADE III - TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS

- Aula 8: Reversibilidade e Equilíbrio Químico
- Aula 9: Determinação das Concentrações de Equilíbrio em Um Sistema Reacional a Partir de Propriedades Termodinâmicas
- Aula 10: Determinação das Concentrações de Equilíbrio teóricas a Partir de Dados Experimentais
- Aula 11: Efeitos da Pressão e Concentração Sobre as Condições de Equilíbrio
- Aula 12: Condições de Equilíbrio para Reações Simultâneas

UNIDADE IV - LEIS DA VELOCIDADE DE UMA REAÇÃO QUÍMICA

- Aula 13: Definições Básicas
- Aula 14: Ordem de Reação e Leis de Velocidade para Reações Elementares
- Aula 15: A Constante de Velocidade de Reação
- Aula 16: Leis de Velocidade para Reações Reversíveis para Reações Elementares
- Aula 17: Influência da Temperatura Sobre a Velocidade de Uma Reação

UNIDADE V - REATORES IDEAIS

- Aula 18: Equação Geral de Balanço Molar Para Sistemas Reacionais
- Aula 19: Equação de Projeto de Reatores Descontínuos e Semi-Contínuos
- Aulas 20 e 21: Equação de Projeto de Reatores Contínuos em Regime de Mistura (CSTR) e em Regime de Deslocamento (PFR)
- Aula 22: Comparação Entre Desempenhos de Reatores PFR e CSTR
- Aulas 23 e 24: Associação de Reatores
- Aula 25: Definição de Tempo de Residência
- Aula 26: Modelagem Matemática de Reatores em Regime Transiente (Reator Semi-Batelada e Reator de Mistura)

- Aula 27:Sistema de Reatores Ideais Com Múltiplas Reações Simultâneas

UNIDADE VI - OBTENÇÃO E ANÁLISE CINÉTICA DE DADOS EXPERIMENTAIS

- Aula 28:Conceitos Básicos de Diferenciação Numérica
- Aula 29:Reatores Experimentais
- Aula 30:Considerações Gerais Sobre a Aquisição de Dados Cinéticos
- Aulas 30, 31 e 32:Avaliação de Parâmetros Cinéticos (método direto; método integral; método diferencial; método do isolamento; método das velocidades iniciais; método das meias vidas)

OBS: Cada aula corresponde a 2 hora-aulas, totalizando em 64 hora-aulas

Cinética Química e Cálculo de Reatores I

Segundo Fogler, uma reação química está ocorrendo quando um número detectável de moléculas de uma ou mais espécies perdem a sua identidade e assumem novas formas com mudanças no tipo, número de átomos ou configuração.

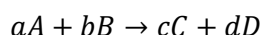
Unidade I - REAÇÕES QUÍMICAS E BALANÇO DE MASSA

Aula 1 - Balanço de Massa em Sistemas Reacionais (AVA)

Aula 2 - Atividades relacionadas à construção do conceito de taxa de reação (pag. 1 a 6 – Fogler).

A taxa de uma reação química é uma função de diversos fatores como composição do meio reacional, temperatura, pressão, pH, presença ou não de catalisadores, voltagem aplicada, taxa de radiação, aplicação de ultrassom, etc.

Considerando a reação genérica:



Os componentes A e B reagem a uma taxa dada por:

$$r_A^* = \frac{N_{A1} - N_{A0}}{t_1 - t_0} = \frac{\Delta N_A}{\Delta t}$$

- Notar que a expressão assume valor negativo se a espécie química é reagente e positivo se é produto.

Pode-se escrever, para um conceito padrão, que:

$$-r^* = \frac{\text{número de mols da espécie reagindo}}{\text{unidade de tempo}} \left[\frac{\text{mols}}{\text{unidade de tempo}} \right]$$

Em termos infinitesimais (com tempo tendendo a zero)

$$-r_A^* = \frac{dN_A}{dt}$$

Note: com asterisco

É desejável expressar a taxa de uma reação como uma variável intensiva, ou seja, que não depende do volume de controle.

Definindo:

$$-r_{A1} = 1/V * 1/a * \frac{dN_A}{dt}$$

Note: sem asterisco

A equação apresenta um valor que é independente do volume da unidade de controle e da espécie química avaliada.

Todas as expressões de produção das espécies químicas presentes na equação química se relacionam segundo a expressão:

$$-1/a * \frac{dN_A}{dt} = -1/b * \frac{dN_B}{dt} = 1/c * \frac{dN_C}{dt} = 1/d * \frac{dN_D}{dt}$$

Para um sistema em que j espécies químicas participam da reação em um sistema com i reações independentes:

$$r_i = 1/V * 1/\alpha_{ij} * \left(\frac{dN_j}{dt} \right)_i$$

Componente *j* na reação *i*

Considerando a equação:

$$-r_A = 1/V * 1/a * \frac{dN_A}{dt}$$

E que:

$$C_A = \frac{N_A}{V}$$

Então:

$$-r_A = 1/V * 1/a * \frac{d(V * C_A)}{dt} = \frac{1}{V * a} * \left(V * \frac{dC_A}{dt} + C_A * \frac{dV}{dt} \right)$$

E para V=Cte, temos que:

$$-r_A = \frac{1}{a} * \frac{dC_A}{dt}$$

Para V=Cte, $(-r_A)$ é uma variável intensiva que é definida como o número de mols reagindo por unidade de tempo por unidade de volume. Então, a taxa calculada em $(-r_A)$ é global.

Algumas unidades de taxa de equação:

$$[-r_A] = \frac{\text{mols}}{\text{segundo} * \text{litro}}$$

$$[-r_A'] = \frac{\text{mols}}{\text{segundo} * \text{kg de catalisador}}$$

$$[-r_A] = \frac{\text{mols}}{\text{segundo} * \text{área de catalisador}}$$

Exemplo I.1: Considerando que em uma reação genérica o componente A reduziu sua concentração molar em 12 mols/l a cada 10 minutos, tendo seu volume constante. Determine a taxa de consumo de A e a taxa global da reação:

Obs: considere **a** o coeficiente estequiométrico do componente **A**.

$$-r_A = \frac{1}{a} * \frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{a} * \frac{\Delta C_A}{\Delta t} = \frac{1}{a} * \frac{12}{10} \left[\frac{\text{mols/l}}{\text{min}} \right]$$

Considerando o volume constante, a taxa de consumo de A é a taxa global.

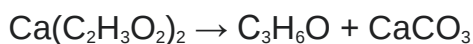
- Caso o volume não fosse constante, seria considerada a equação:

$$-r_A = \frac{1}{V} * \frac{1}{a} * \frac{d(V * C_A)}{dt} = \frac{1}{V * a} * \left(V * \frac{dC_A}{dt} + C_A * \frac{dV}{dt} \right)$$

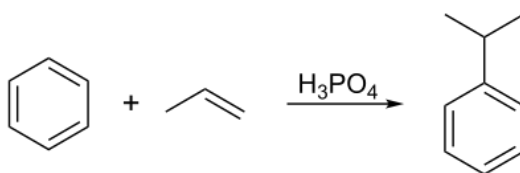
- Aula 3: Classificação das reações químicas

Quanto ao tipo de reação (quanto à mudança na complexidade das espécies químicas e tamanho das moléculas-reagente e produto)

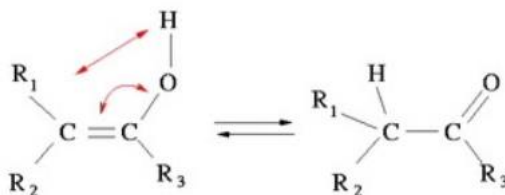
- 1) Decomposição: moléculas iniciais quebram em partes menores:



- 2) Combinação: Duas ou mais moléculas se unem formando uma mais complexa:



- 3) Isomerização: ocorre mudança de configuração na molécula sem mudanças nos números de átomos de cada elemento químico que compõe a espécie química:



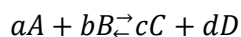
Quanto ao meio em que ela ocorre:

Homogênea: Envolve uma só fase.

Heterogênea: Envolve mais de uma fase, geralmente ocorre na interface.

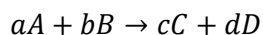
Quanto à reversibilidade:

Reação reversível: Ocorre produzindo simultaneamente os componentes reagentes e produtos.



Note: seta dupla indicando duplo sentido de reação

Reação irreversível: Ocorre preponderantemente em um sentido de reação.

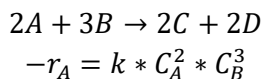


Note: seta simples indicando único sentido de reação

Aula 3 - Molecularidade e Ordem de Reação (pag 64 Fogler)

A ordem de uma reação química é a relação matemática que existe entre a velocidade da reação e as concentrações dos componentes da reação.

Exemplo:



Na notação:

$$C_A^2$$

C_A é a concentração da espécie química A em solução, dada em mol/litro e 2 é a molecularidade ou a ordem de reação em relação à concentração de A. Esse termo indica que a equação da taxa possui uma relação quadrática em relação à concentração de A.

Veja as Tabelas:

C_A	$(-r_A)$
1	1
2	4
3	9
4	16
5	25

$$-r_A = 1 * C_A^2$$

C_A	$(-r_A)$
1	3
2	24
3	81
4	192
5	375

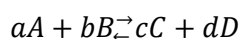
$$-r_A = 3 * C_A^3$$

C_A	$(-r_A)$
1	2
2	4,92
3	8,34
4	12,13
5	16,21

$$-r_A = 2 * C_A^{1,3}$$

Aula 3 - Ordem de reação e reversibilidade

Considerando a reação genérica:



Se a equação da taxa puder ser escrita da seguinte forma:

$$-r_A = k_1 * C_A^a * C_B^b - k_2 * C_C^c * C_D^d$$

Ela é de ordem **a** em relação à espécie **A**, de ordem **b** em relação à espécie **B**, de ordem **c** em relação à espécie **C** e ordem **d** em relação à espécie **D**.

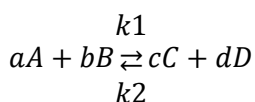
Segundo Silveira, existem algumas diferenças entre molecularidade e ordem de reação:

Molecularidade	Ordem de reação
é o número de espécies reagentes que sofrem colisão simultânea em uma única etapa de reação	é igual à soma dos expoentes dos termos de concentração da expressão da lei da velocidade
é um conceito teórico que depende da etapa limitante da velocidade no mecanismo	é uma quantidade determinada experimentalmente e obtida da reação global
não pode ser zero	pode ser números inteiros ou fracionários incluindo zero
fornece apenas algumas informações básicas sobre o mecanismo de reação	tem a etapa mais lenta da reação, que pode ser julgada com base na ordem de reação e isso pode fornecer informações adicionais sobre o mecanismo

Aula 3 - Equilíbrio químico

Segundo Silveira, equilíbrio químico é o estado atingido por uma reação química reversível. Nesse estado, a velocidade da reação direta iguala-se à velocidade da reação reversa e não se observa variação nas proporções dos componentes envolvidos ao longo do tempo e nem avanço da reação. Há duas abordagens para o equilíbrio químico: cinética e termodinâmica.

Abordagem cinética: uma reação reversível ocorre de forma apreciável em ambos os sentidos, direto e reverso; para uma reação genérica em que A e B reagem reversivelmente para produzir C e D, tem-se a seguinte equação estequiométrica:



A princípio só existem os reagentes A e B. Criadas as condições adequadas, inicia-se a reações de transformação desses em produtos C e D. a reação avança e, a partir de dado momento, como a reação é reversível, os produtos C e D começam a serem reconvertidos em A e B. Este processo ocorre até se estabelecer as concentrações de produtos que tornam a velocidade de conversão de C e D em A e B idêntica à velocidade de conversão de A e B em C e D. É importante explicitar que as conversões descritas na equação química não cessaram e por isso, esse equilíbrio é denominado equilíbrio dinâmico.

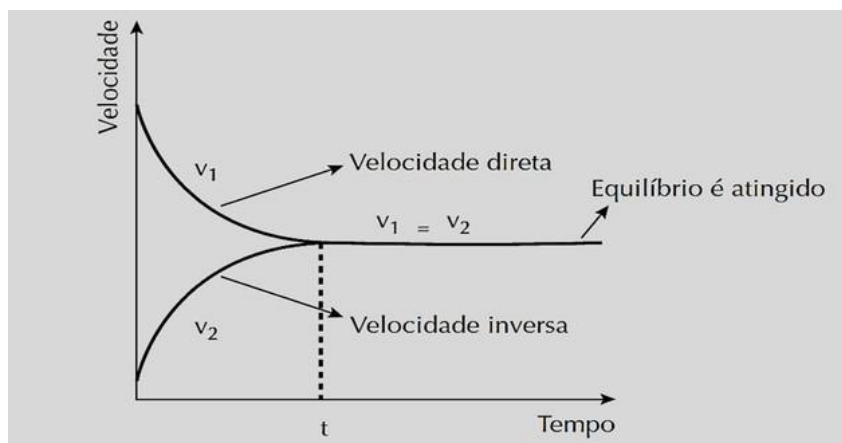


Figura: Velocidade de reação em função do tempo de reação

Note que a partir do tempo t , as velocidades das reações direta e inversa (reversa) se igualam, atingindo o equilíbrio químico.

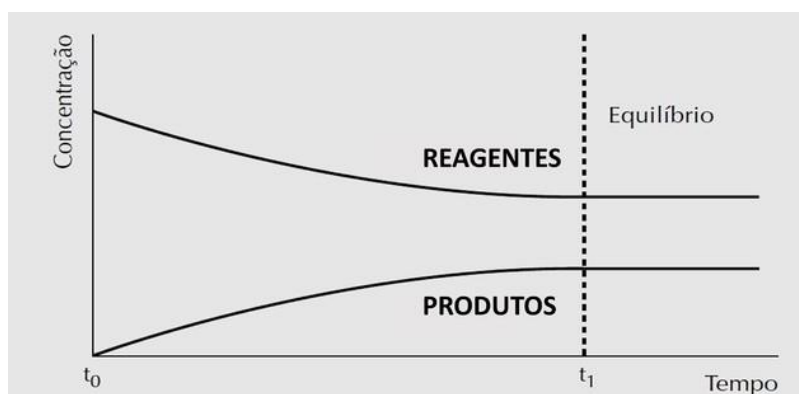


Figura: Concentração de reagentes e produtos em função do tempo

Note que a partir do tempo t_1 as concentrações de produtos e reagentes permanecem constantes.

Considerando a reação genérica, as equações cinéticas das duas reações se igualam, então é possível escrever:

$$\begin{aligned}
 & \begin{array}{c} k_1 \\ aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \\ k_2 \end{array} \\
 & -r_A = k_1 * C_A^a * C_B^b - k_2 * C_C^c * C_D^d = 0 \\
 & k_1 * C_A^a * C_B^b = k_2 * C_C^c * C_D^d \\
 & \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^c * C_D^d}{C_A^a * C_B^b} = Cte
 \end{aligned}$$

Na abordagem termodinâmica, estabelece-se que no equilíbrio químico a variação da energia livre de Gibbs total do sistema se iguala a zero. Para um sistema reacional em que esteja ocorrendo uma única reação, essa condição é escrita como:

$$\sum_{j=1}^N \gamma_j \mu_j = 0$$

Onde γ_j e μ_j são, respectivamente, números estequiométricos e potenciais químicos das espécies envolvidas.

Atividades I.1: Fazer leitura do capítulo I do livro “Cinética Química das Reações Homogêneas” de Benedito Inácio da Silveira.

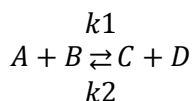
Aula 14 - Ordem de Reação e Leis de Velocidade para Reações Elementares

Aula 15 - A Constante de Velocidade de Reação

Aula 16 - Leis de Velocidade para Reações Reversíveis para Reações Elementares

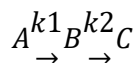
Exemplos I.2:

Reação Reversível de segunda ordem:



$$-r_A = k_1 * C_A^1 * C_B^1 - k_2 * C_C^1 * C_D^1$$

Reação irreversível de primeira ordem:

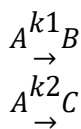


$$-r_A = k_1 * C_A^1$$

$$-r_B = k_2 C_B^1 - k_1 * C_A^1$$

$$-r_C = k_2 * C_B^1$$

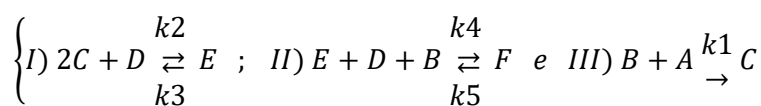
Reação em paralelo irreversível:



$$-r_A = k_1 C_A^1 + k_2 * C_A^1$$

$$-r_B = -k_1 C_A^1$$

$$-r_C = -k_2 * C_A^1$$



Resposta:

$$-r_A = k_1 C_A^1 C_B^1$$

$$-r_B = k_1 C_A^1 C_B^1 + k_4 C_E^1 C_D^1 C_B^1 - k_5 C_F^1$$

$$-r_C = -k_1 C_A^1 C_B^1 + 2 * k_2 C_C^2 C_D^1 - 2 * k_3 C_E^1$$

$$-r_D = k_4 C_E^1 C_D^1 C_B^1 - k_5 C_F^1 + k_2 C_C^2 C_D^1 - k_3 C_E^1$$

$$-r_E = -k_2 C_C^2 C_D^1 + k_3 C_E^1 + k_4 C_E^1 C_D^1 C_B^1 - k_5 C_F^1$$

$$-r_F = -k_4 C_E^1 C_D^1 C_B^1 + k_5 C_F^1$$

Links:

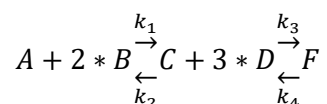
powerpoint

<https://drive.google.com/file/d/1bT2uNAfDb4S2DSJGWpoV9EUQmCDVfYoi/view?usp=sharing>

vídeo

<https://drive.google.com/file/d/1zrH1PcAV2DZdELISikhWWTctSCpK2Ra8/view?usp=sharing>

Para as reações em série/paralelo:



$$-r_A = k_1 C_A^1 * C_B^2 - k_2 * C_C^1 * C_D^3$$

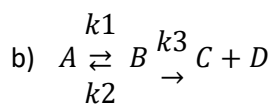
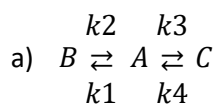
$$-r_B = 2 * (k_1 C_A^1 * C_B^2 - k_2 * C_C^1 * C_D^3)$$

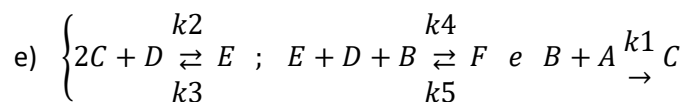
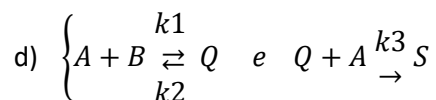
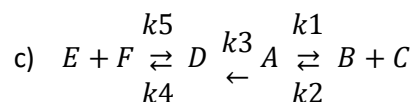
$$-r_C = -(k_1 C_A^1 * C_B^2 - k_2 * C_C^1 * C_D^3) + (k_3 * C_C^1 * C_D^3 - k_4 C_F^1)$$

$$-r_D = 3 * (-(k_1 C_A^1 * C_B^2 - k_2 * C_C^1 * C_D^3) + (k_3 * C_C^1 * C_D^3 - k_4 C_F^1))$$

$$-r_F = -(k_3 * C_C^1 * C_D^3 - k_4 C_F^1)$$

Atividades 1.2: Determinar as equações das taxas de reações, considerando as reações elementares, para todas as espécies químicas envolvidas em cada reação representada no item:





OBS: Tirar dúvidas e data de entrega a combinar (fazer chamada Whatsapp para seu grupo)

Definição de Conversão ou Grau de Conversão (pag 30 Fogler)

Seja:

$$X_A = \frac{\text{Mols de A reagido}}{\text{Mols de A alimentado}} = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}}$$

Para reação com V=Cte

$$X_A = \frac{\text{Mols de A reagido}}{\text{Mols de A alimentado}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$$

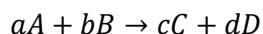
Então:

$$X_A * C_{A0} = \frac{C_{A0} - C_A}{1} \text{ ou } C_A = C_{A0} * (1 - X_A)$$

X_A é a conversão de A e assume valores entre 0 e 1.

Definição de Grau de avanço (ξ).

Seja a Reação:



$$\xi = \frac{N_j - N_{j0}}{v_j}$$

v_j é o coeficiente estequiométrico da espécie química j na reação.

Pode-se definir:

$$\xi' = \frac{N_j - N_{j0}}{v_j * V}$$

Que nesse caso é uma variável intensiva.

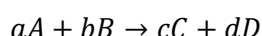
Unidade II : Estequiometria das reações: (pag. 62 a 113 – Fogler)

Aula 4 - Introdução à Estequiometria das Reações

Aula 5 - Tabelas Estequiométricas para Sistemas com Volumes Constantes

- Tabela Estequiométrica – Construída considerando as leis da química para o balanço estequiométrico das espécies. Facilita os cálculos pela organização dos dados.
- Quando baseada na conversão de um reagente de referência, reduz consideravelmente as variáveis na equação da taxa.

Considere a reação elementar a V constante:



A equação da taxa será dada por:

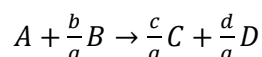
$$-r_A = k * C_A^a C_B^b$$

Como a variação da quantidade de B é proporcional à variação da quantidade de A, é possível englobar as duas variáveis C_A e C_B em uma única variável.

Para a equação genérica e considerando o reagente A como sendo o reagente de referência, é possível afirmar que:

$$\frac{aA}{a} + \frac{bB}{a} \rightarrow \frac{cC}{a} + \frac{dD}{a}$$

ou



Em um meio reacional, na presença de inerte (I):

Espécies	Início	Reage	Final
A	N_{A0}	$(-N_{A0} * X_A)$	$N_{A0} + (-N_{A0} * X_A)$
B	N_{B0}	$b/a * (-N_{A0} * X_A)$	$N_{B0} + (-b/a * N_{A0} * X_A)$
C	N_{C0}	$c/a * (N_{A0} * X_A)$	$N_{C0} + (c/a * N_{A0} * X_A)$
D	N_{D0}	$d/a * (N_{A0} * X_A)$	$N_{D0} + (d/a * N_{A0} * X_A)$
Inerte	N_{I0}	(zero)	$N_{I0} + (\text{zero})$
Total	$N_{A0} + N_{B0} + N_{C0} + N_{D0} + N_{I0} = N_{T0}$		$N_T = N_{T0} + N_{A0} * X_A * (-1 - b/a + c/a + d/a)$

Note que o que está escrito na terceira coluna da tabela estequiométrica é que:

Se o que desaparece de A é $N_{A0} * X_A$, então, o que some de B é b/a vezes esse valor. O sinal de menos (-) indica o desaparecimento.

Se o que desaparece de A é $N_{A0} * X_A$, então, o que aparece de C é c/a vezes esse valor e de D é d/a vezes o mesmo valor desaparecido de A.

Em qualquer momento da reação:

$$N_A = N_{A0} + (-N_{A0} * X_A) = N_{A0} * (1 - X_A)$$

$$N_B = N_{B0} + (-b/a * N_{A0} * X_A) = N_{B0} - b/a * N_{A0} * X_A$$

$$N_C = N_{C0} + (c/a * N_{A0} * X_A)$$

$$N_D = N_{D0} + (d/a * N_{A0} * X_A)$$

E o que acontece com a equação da taxa:

$$-r_A = k * C_A^a C_B^b = k \frac{[N_{A0}(1 - X_A)]^a * [(N_{B0} - \frac{b}{a}N_{A0}X_A)]^b}{V^{(a+b)}}$$

Lembremos que N_{A0} , N_{B0} , k e V são constantes e a equação que possuía duas variáveis; a e b são os coeficientes estequiométricos.

A equação da taxa passa a ter apenas uma variável (X_A).

Em outras palavras, a única variável que influencia na velocidade da reação ou taxa de consumo de A ($-r_A$) é a conversão de A.

Retornando à tabela, o número total de átomos N_T é:

$$N_T = N_{A0} + N_{B0} + N_{C0} + N_{D0} + N_{I0} + N_{A0} * X_A * (-1 - b/a + c/a + d/a)$$

Também, N_T varia somente com a conversão de A (X_A).

Note que $N_{A0} + N_{B0} + N_{C0} + N_{D0} + N_{I0}$ é N_{T0} , então:

$$N_T = N_{T0} + N_{A0} * X_A * (-1 - b/a + c/a + d/a)$$

E se fizermos $(-1 - b/a + c/a + d/a) = \delta$, então:

$$N_T = N_{T0} + N_{A0} * X_A * \delta$$

δ é definido como o somatório dos coeficientes estequiométricos das espécies químicas na reação, divididos pelo coeficiente estequiométrico do reagente de referência escolhido.

OBS: De maneira geral a espécie química de referência a ser escolhida é o reagente limitante.

Fique atento ao fato que C_A é a concentração molar de A ($C_A = N_A/V$)

Atividade II.1: Como as taxas e reação são funções da concentração, façamos todas as concentrações em função da conversão (considere ainda o volume constante):

$$C_A =$$

$$C_B =$$

$$C_C =$$

$$C_D =$$

Como N_{A0} , N_{B0} , N_{C0} e N_{D0} são constantes, as relações entre os números de moles iniciais das espécies e o número de mol inicial da espécie química de referência são constantes.

$$\text{Definindo } \theta_i = \frac{N_{i0}}{N_{A0}}$$

Teremos:

$$\theta_B = \frac{N_{B0}}{N_{A0}}$$

$$\theta_C = \frac{N_{C0}}{N_{A0}}$$

$$\theta_D = \frac{N_{D0}}{N_{A0}}$$

$$N_A = N_{A0} + (-N_{A0} * X_A) = N_{A0} * (1 - X_A)$$

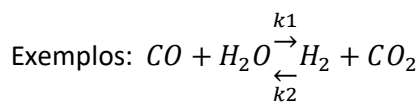
$$N_B = N_{B0} + (-b/a * N_{A0} * X_A) = N_{B0} - b/a * N_{A0} * X_A = N_{A0} * (\theta_B - b/a * X_A)$$

$$N_C = N_{C0} + (c/a * N_{A0} * X_A) = N_{A0} * (\theta_C + c/a * X_A)$$

$$N_D = N_{D0} + (d/a * N_{A0} * X_A) = N_{A0} * (\theta_D + d/a * X_A)$$

Mas, em quais casos o volume é constante?

Caso 1: Quando $\delta=0$



Independente do deslocamento da reação, o número de mols presente no meio reacional será sempre o mesmo.

Caso 2: Quando a reação é em fase líquida e dominada pelo solvente.

Exemplo II.1: Reação em solução aquosa.

Então $V=V_0$

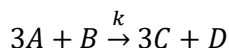
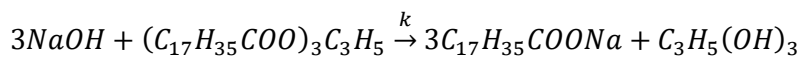
$$C_A = (N_A)/V_0 = [N_{A0} * (1 - X_A)]/V_0 = C_{A0} * (1 - X_A)$$

$$C_B = C_{A0} * (\theta_B - b/a * X_A)$$

$$C_C = C_{A0} * (\theta_C + c/a * X_A)$$

$$C_D = C_{A0} * (\theta_D + d/a * X_A)$$

Exemplo II.2: Soda cáustica e Estearato de glicerina são alimentados em um reator para produzir sabão:



- Montar a tabela estequiométrica em função de X_A
- Se $C_{A0}=10\text{gmol/L}$ e $C_{B0}=2\text{gmol/L}$ qual será a concentração de A, B, C e D após:
 - $X_A=0,2$;
 - $X_A=0,9$;
- Calcule as concentrações finais de A, B, C e D;
- Quais as concentrações iniciais de A e B que devem ser alimentadas se nenhum reagente deve sobrar e $C_{C0}=C_{D0} = 0$. Sabe-se que C_C deve ser igual a 5 gmol/L quando a reação terminar.

Aula 6 - Tabelas Estequiométricas para Sistemas com Volumes Variáveis

***Adotando a seguinte equação de estado:**

$$PV = ZN_TRT$$

No instante $t=0$:

$$P_0V_0 = Z_0N_{T0}RT_0$$

Dividindo as equações:

$$V = V_0 * \frac{P_0}{P} * \frac{Z}{Z_0} * \frac{N_T}{N_{T0}} * \frac{T}{T_0}$$

Mas,

$$\begin{aligned} N_T &= N_{T0} + \delta X_A N_{A0} \\ \frac{N_T}{N_{T0}} &= \frac{N_{T0}}{N_{T0}} + \frac{\delta X_A N_{A0}}{N_{T0}} = 1 + \delta X_A y_{A0} \\ V &= V_0 * \frac{P_0}{P} * \frac{Z}{Z_0} * (1 + y_{A0} * \delta * X_A) * \frac{T}{T_0} \end{aligned}$$

Definindo $\varepsilon = y_{A0} * \delta$

Note: que ε é uma constante, já que a fração molar do componente A no início da reação é uma constante e que δ foi anteriormente definido como o somatório dos coeficientes estequiométricos das espécies químicas na reação, divididos pelo coeficiente estequiométrico do reagente de referência escolhido.

$$V = V_0 * \frac{P_0}{P} * \frac{Z}{Z_0} * (1 + \varepsilon * X_A) * \frac{T}{T_0}$$

$$V = V_0 * \frac{P_0}{P} * \frac{Z}{Z_0} * \frac{T}{T_0} * (1 + \varepsilon * X_A)$$

Essa é a equação que relaciona, para um sistema reacional gasoso, o volume ocupado pela mistura gasosa com o grau de conversão de A.

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{[N_{A0} * (1 - X_A)]}{V_0 * \frac{P_0}{P} * \frac{Z}{Z_0} * \frac{T}{T_0} * (1 + \varepsilon * X_A)}$$

Mas, para a maioria dos casos de aplicação, $Z/Z_0=1$.

$$C_A = \frac{N_{A0} * (1 - X_A)}{V_0 * \frac{P_0}{P} * 1 * \frac{T}{T_0} * (1 + \varepsilon * X_A)}$$

Reorganizando,

$$C_A = \frac{P * T_0 * N_{A0}}{P_0 * V_0 * T} * \frac{(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon * X_A)}$$

$$C_B = \frac{P * T_0 * N_{A0}}{P_0 * V_0 * T} * \frac{(\theta_B - b/a * X_A)}{(1 + \varepsilon * X_A)}$$

$$C_C = \frac{P * T_0 * N_{A0}}{P_0 * V_0 * T} * \frac{(\theta_C + c/a * X_A)}{(1 + \varepsilon * X_A)}$$

$$C_D = \frac{P * T_0 * N_{A0}}{P_0 * V_0 * T} * \frac{(\theta_D + d/a * X_A)}{(1 + \varepsilon * X_A)}$$

Genericamente:

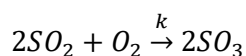
$$C_j = \frac{P * T_0 * N_{A0}}{P_0 * V_0 * T} * \frac{(\theta_j + v_j/a * X_A)}{(1 + \varepsilon * X_A)}$$

Exemplo II.2: A reação de oxidação do SO_2 para SO_3 está ocorrendo em fase gasosa $P=1485\text{kPa}$; $T=227^\circ\text{C}$ e ambas são medidas constantes ao longo da reação. A mistura é alimentada com 28% de SO_2 e 72% de ar (composição molar).

- Montar a tabela estequiométrica;
- Determinar as concentrações para $X_{\text{SO}_2}=0,5$.

Solução:

- Montar a equação química e efetuar o balanceamento;
- Determinar o reagente limitante;
- Montar a tabela estequiométrica;
- Substituir os dados do enunciado.



Composição do ar:

79% N_2

21% O_2

A mistura é alimentada com 28% de SO₂ e 72% de ar (composição molar)

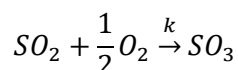
Tomando uma base molar de 100 mols da mistura (28 mols de SO₂ e 72 mols de ar):

$$N_{SO_2}=28 \text{ mols}$$

$$N_{O_2}=0,21*72 \text{ mols}=15,12 \text{ mols.}$$

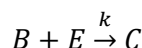
Agora podemos determinar o reagente limitante.

Observando a estequiometria, é possível observar que para cada mol de O₂, precisamos de 2 mols de SO₂. Considerando que temos 28 mols de SO₂ precisamos de 14 mols de O₂ para reagir completamente com outro componente da mistura. Veja que o oxigênio está excedente, logo é o SO₂ o limitante. A equação química fica:



Resolução na planilha Excel.

Exemplo II.3 – A seguinte reação está ocorrendo a V=10 L=cte, T=450°C. Sabe-se que P₀=1 atm.



- A mistura é alimentada estequiometricamente com 20% molar de inerte. Calcule a pressão total do sistema após 25% de conversão;
- Sabe-se que a reação é elementar e k=0,154 L/(mols*s). Calcule o tempo necessário para consumir 25% e 50% dos reagentes.

Resolução: A reação é elementar com alimentação estequiométrica;

- Qualquer espécie química reagente pode ser considerada de referência.
- A equação da taxa pode ser escrita:

$$-r_B = kC_B C_E$$

$$C_B = C_E$$

$$-r_B = kC_B^2 = \frac{dC_B}{dt}$$

$$kdt = \frac{dC_B}{C_B^2}$$

$$\int_{C_{B0}}^{C_B} \frac{dC_B}{C_B^2} = \int_0^t k dt$$

$$\frac{1}{C_B} - \frac{1}{C_{B0}} = k * t$$

$$X_B=0,25$$

$$\frac{1}{0,005} - \frac{1}{0,0067} = 0,154 * t$$

$$T=329,2 \text{ segundos}$$

$$X_B=0,50$$

$$\frac{1}{0,00335} - \frac{1}{0,0067} = 0,154 * t$$

$$T=968,8 \text{ segundos}$$

Unidade III – Termodinâmica das Reações Químicas (

Aula 8 - Reversibilidade e Equilíbrio Químico

Aula 9 - Determinação das Concentrações de Equilíbrio em Um Sistema Reacional a Partir de Propriedades Termodinâmicas

A cinética química trata de mudanças associadas ao tempo. A termodinâmica trata dos sistemas em equilíbrio.

A termodinâmica indica:

- As condições em que as reações devem ser realizadas;
- Qual a composição do sistema quando em equilíbrio.

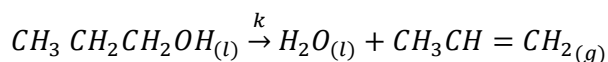
A termodinâmica não indica:

- O tempo de duração da reação;
- Para reações em série, em que proporção os produtos vão se formar;
- Para reação em paralelo, qual a proporção de produtos pois não sabemos se o equilíbrio foi atingido;
- Os meios que devem ser usados para vencer a inércia química.

Como reações químicas envolvem formação e/ou rearranjo de ligações químicas, existem mudanças na energia livre de Gibbs (G) e na entalpia dentro do sistema reacional.

No equilíbrio, $\Delta G=0$.

Considerando a reação:



Ela pode ser considerada como a soma das reações:

- 1) $CH_3CH_2CH_2OH_{(l)} \xrightarrow{k} 3C_{(grafite)} + 4H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$
- 2) $3C_{(grafite)} + 3H_{2(g)} \xrightarrow{k} CH_3CH=CH_{2(g)}$
- 3) $1H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{k} H_2O_{(l)}$

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{fH_2O}^o + \Delta H_{fpropileno}^o - \Delta H_{fpropanol}^o$$

$$\Delta G_T^o = \Delta G_{fH_2O}^o + \Delta G_{fpropileno}^o - \Delta G_{fpropanol}^o$$

Genericamente, para o estado padrão (25°C):

$$\Delta H_T^o = \sum \alpha_i \Delta H_{fi}^o$$

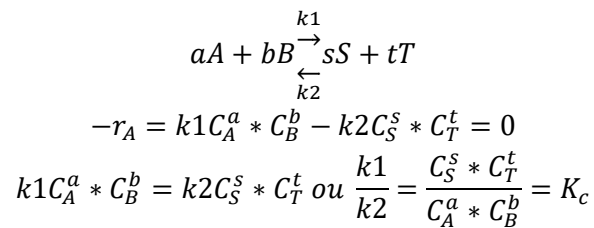
$$\Delta G_T^o = \sum \alpha_i \Delta G_{fi}^o$$

Para outras temperaturas:

$$\Delta H_T = \Delta H_T^o + \int_{298}^T \sum \alpha_i C_{p_i} dT$$

$$\left[\frac{\partial (\Delta G^o / T)}{\partial T} \right]_P = \frac{-\Delta H}{T^2}$$

Considere a seguinte reação em equilíbrio:



K_c é a constante de equilíbrio em termos de concentração

$$\Delta G - \Delta G^o = RT \ln \left(\frac{a_S^s * a_T^t}{a_B^b * a_A^a} \right) \text{ (produto das atividades químicas)}$$

No equilíbrio $\Delta G = 0$

$$\Delta G^o = -RT \ln \left(\frac{a_S^s * a_T^t}{a_B^b * a_A^a} \right) = -RT \ln(K_a)$$

K_a é a constante de equilíbrio.

Ainda, $K_a = K_p * \left(\frac{K_{ef}}{P} \right)$; K_{ef} é o coeficiente de fugacidade $\emptyset$

Em fase gasosa, $K_a = K_p$

$$K_p = \frac{P_S^s * P_T^t}{P_A^a * P_B^b} \text{ e } K_c = \frac{C_S^s * C_T^t}{C_A^a * C_B^b}$$

Considerando a equação de gases ideais $P*V=n*R*T$

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{R * T} \text{ ou } C = \frac{P}{R * T}$$

Em termos de pressões parciais, pode-se escrever:

$$C_S = \frac{P_S}{R * T}; C_T = \frac{P_T}{R * T}; C_A = \frac{P_A}{R * T}; C_B = \frac{P_B}{R * T}$$

Considerando que:

$$K_p = \frac{P_S^s * P_T^t}{P_A^a * P_B^b}$$

Então:

$$K_P = \frac{(C_S * R * T)^s * (C_T * R * T)^t}{(C_A * R * T)^a * (C_B * R * T)^b} = \frac{C_S^s * C_T^t}{C_A^a * C_B^b} * (R * T)^{(s+t-a-b)} = K_C * (R * T)^{(s+t-a-b)}$$

Lembrando que $(-1-b/a+c/a+d/a)=\delta$, então:

$$K_P = K_C * (R * T)^{(\delta * a)}$$

Aula 10 - Determinação das Concentrações de Equilíbrio teóricas a Partir de Dados Experimentais

Conversão de Equilíbrio

Exemplo III.1: A seguinte reação está ocorrendo a uma temperatura de 900°F e com $K_p = 5,62$. Os gases podem ser considerados ideais.

a) Qual deverá ser a razão molar $R = \left(\frac{n_{H_2O}}{n_{CO}} \right)$ para se converter 90% do CO em CO_2 ?

Solução:

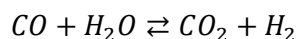


Tabela Estequiométrica

Reagentes	Início	Reage	Final (n)
CO	1	(-X*1)	1-X
H ₂ O	R	(-X*1)	R-X
CO ₂	0	X*1	X
H ₂	0	X*1	X
Total	1+R		1+R

$$K_P = K_C * (R * T)^{(\delta * a)} \Rightarrow K_P = K_C * (R * T)^{(0 * a)} \Rightarrow K_P = K_C$$

$$K_P = \frac{C_{CO_2}^1 * C_{H_2}^1}{C_{CO}^1 * C_{H_2O}^1} = \frac{n_{CO_2}^1 * n_{H_2}^1}{n_{CO}^1 * n_{H_2O}^1} * \frac{V_{CO}^1 * V_{H_2O}^1}{V_{CO_2}^1 * V_{H_2}^1} = \frac{n_{CO_2}^1 * n_{H_2}^1}{n_{CO}^1 * n_{H_2O}^1}$$

Usando a tabela:

$$5,62 = \frac{X * X}{(1 - X) * (R - X)}$$

$$5,62 = \frac{0,9 * 0,9}{(1 - 0,9) * (R - 0,9)}$$

$$R=2,34$$

A concentração de água deve ser 2,34 vezes maior que a de monóxido de carbono na alimentação.

b) Se a alimentação for estequiométrica, qual será a conversão de equilíbrio?

$$5,62 = \frac{X * X}{(1 - X) * (1 - X)} \Rightarrow 5,62 * (1 - X)^2 = X^2$$

Obtêm-se duas soluções:

$$\begin{cases} X^1 = 1,72 \\ X^2 = 0,703 \end{cases}$$

A única solução possível é 0,703.

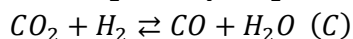
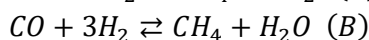
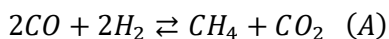
Atividade III.1: Fazer P3-16_B do Fogler (pag – 109)

Aula 7 - Tabelas Estequiométricas para Sistemas com Reações Múltiplas

Aula 12 - Condições de Equilíbrio para Reações Simultâneas

Reações em Paralelo

Exemplo III.2: Determinar a composição de equilíbrio na presença de reações simultâneas:



a) Determinar se essas equações químicas são linearmente independentes

$$\begin{array}{ccccc} CO & H_2 & CH_4 & CO_2 & H_2O \\ 2 & 2 & -1 & -1 & 0 \\ 1 & 3 & -1 & 0 & -1 \\ -1 & 1 & 0 & 1 & -1 \end{array} \quad \text{Fazendo } L_1 = L_1 - L_2 + L_3$$

$$\begin{array}{ccccc} CO & H_2 & CH_4 & CO_2 & H_2O \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 3 & -1 & 0 & -1 \\ -1 & 1 & 0 & 1 & -1 \end{array}$$

Duas das equações químicas representam suficientemente o sistema de reações em paralelo. Somente duas das três equações são linearmente independentes.

Escolhendo A e B

b) Considerando um sistema de 1 mol de CO e 3 mols de H₂ a 1000K, e P=25atm e sabendo que K_p(A)=0,046 e K_p(B)=0,034, determine a composição de equilíbrio da mistura alimentada, sendo P e T constantes.

Tabela estequiométrica para o sistema de reações paralelas:

Componentes	Início	Reação A	Reação B	Final (n)
CO	1	(-X _A)	(-X _B)	1-X _A -X _B
H ₂	3	(-X _A)	(-3X _B)	3-X _A -3X _B
CH ₄	0	1/2X _A	X _B	1/2X _A +X _B
CO ₂	0	1/2X _A	0	1/2X _A
H ₂ O	0	0	X _B	X _B
Total	4			4-X _A -2X _B

$$K_p(A) = 0,046 = \frac{P_{CO_2}^1 * P_{CH_4}^1}{P_{CO}^2 * P_{H_2}^2} = \frac{y_{CO_2}^1 * y_{CH_4}^1}{y_{CO}^2 * y_{H_2}^2} * \frac{P^2}{P^4}$$

$$0,046 = \frac{(n_{CO_2}^1)/n_t^1 * (n_{CH_4}^1)/n_t^1}{(n_{CO}^2)/n_t^2 * (n_{H_2}^2)/n_t^2} * \frac{1}{P^2}$$

$$0,046 = \frac{(\frac{1}{2}X_A)/(4 - X_A - 2X_B) * (\frac{1}{2}X_A + X_B)/(4 - X_A - 2X_B)}{(1 - X_A - X_B)^2/(4 - X_A - 2X_B)^2 * (3 - X_A - 3X_B)^2/(4 - X_A - 2X_B)^2} * \frac{1}{P^2}$$

Pela tabela estequiométrica:

$$0,046 = \frac{(X_A/2) * (X_A/2 + X_B) * (4 - X_A + 2X_B)^2}{(1 - X_A + X_B)^2 * (3 - X_A + 3X_B)^2 * 25^2}$$

$$K_P(B) = 0,034 = \frac{P_{CH_4}^1 * P_{H_2O}^1}{P_{CO}^1 * P_{H_2}^3} = \frac{y_{CH_4}^1 * y_{H_2O}^1}{y_{CO}^1 * y_{H_2}^3} * \frac{P^2}{P^4}$$

$$0,034 = \frac{(n_{CH_4}^1)/n_t^1 * (n_{H_2O}^1)/n_t^1}{(n_{CO}^1)/n_t^1 * (n_{H_2}^3)/n_t^3} * \frac{1}{P^2}$$

$$0,034 = \frac{(\frac{1}{2}X_A + X_B)/(4 - X_A - 2X_B) * (X_B)/(4 - X_A - 2X_B)}{(1 - X_A - X_B)^1/(4 - X_A - 2X_B)^1 * (3 - X_A - 3X_B)^3/(4 - X_A - 2X_B)^3} * \frac{1}{25^2}$$

$$0,034 = \frac{(X_A/2 + X_B) * X_B * (4 - X_A + 2X_B)^2}{(1 - X_A + X_B) * (3 - X_A + 3X_B)^3 * 25^2}$$

Resposta:

$X_A=0,1768$

$X_B=0,6739$

- Aula 11: Efeitos da Temperatura, Pressão e Concentração Sobre as Condições de Equilíbrio

Variação de K com a temperatura (efeito da temperatura sobre a velocidade de reação)

De maneira geral a constante cinética tem seu valor alterado com a temperatura e em muitos casos, a função que relaciona K com a temperatura obedece o modelo de Arrhenius.

$$K = A * e^{\frac{-E_a}{R*T}}$$

Nesses casos é possível determinar os parâmetros dessa relação (A) fator pré-exponencial, que está relacionado com a frequência estatística das colisões intermoleculares e (E_a) Energia de ativação, que está relacionada com a energia necessária para romper com a inércia química do sistema reacional.

Exemplo III.3: Uma reação do tipo $-r_A = kC_A^2$ foi realizada entre temperaturas de 20°C a 80°C em que k foi medido:

$k \cdot 10^3 (\text{L/mol} \cdot \text{s})$	0,1	0,335	1,41	3,06	8,13	21,1	50,1
T (°C)	20	30	40	50	60	70	80

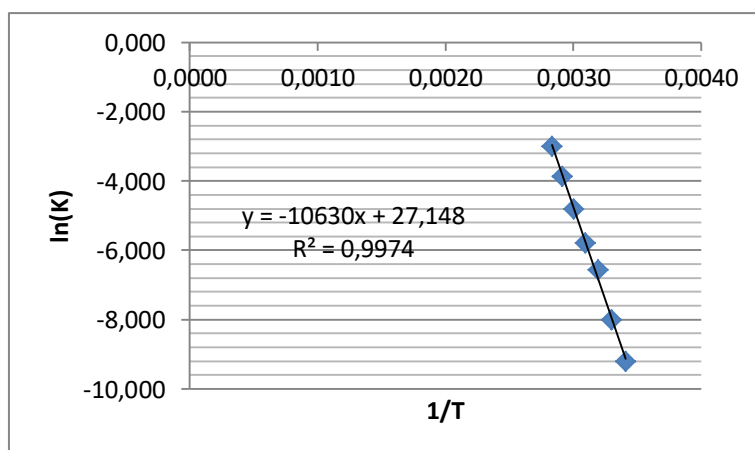
Calcular a energia de ativação da reação.

Solução: Linearizando a função de Arrhenius:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R \cdot T}$$

1/T	Ln(K)
0,0034	-9,210
0,0033	-8,001
0,0032	-6,564
0,0031	-5,789
0,0030	-4,812
0,0029	-3,858
0,0028	-2,994

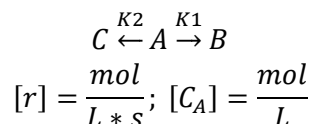
*obs: T em Kelvin



$$\frac{-E_a}{R} = -10630 \Rightarrow E_a = 8,314 \cdot 10630 = 88386,64 \text{ Joule/mol}$$

Atividade (Essa atividade não deverá ser entregue):

Duas reações em paralelo estão ocorrendo no mesmo reator $K_1 = 11,51 \text{ s}^{-1}$ e $K_2 = 0,0157 \text{ s}^{-1}$



As constantes da taxa variam com T de acordo com:

$$K_1 = 10^{11} \exp\left(\frac{-90000}{R * T}\right) \text{ [J; mol; s]}$$

$$K_2 = 10^{12} \exp\left(\frac{-125000}{R * T}\right) \text{ [J; mol; s]}$$

Qual deve ser a temperatura de trabalho do reator para obter uma relação:

a) B/C=20

b) B/C=5000

Resolução:

a) B/C=20 ou $n_B/n_C=20$

$$\frac{r_B}{r_C} = \frac{k_1 * C_A}{k_2 * C_A} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{10^{11} \exp\left(\frac{-90000}{R * T}\right)}{10^{12} \exp\left(\frac{-125000}{R * T}\right)} = 20 = \frac{\exp\left(\frac{-90000}{R * T}\right)}{10 * \exp\left(\frac{-125000}{R * T}\right)}$$

$$\frac{\exp\left(\frac{-90000}{8,314 * T}\right)}{\exp\left(\frac{-125000}{8,314 * T}\right)} = 200$$

$$\exp\left(\frac{-10825}{T}\right) = 200 * \exp\left(\frac{-15034}{T}\right)$$

$$T=794K$$

b) $n_B/n_C=500$

$$\exp\left(\frac{-10825}{T}\right) = 5000 * \exp\left(\frac{-15034}{T}\right)$$

$$T=389K$$

Unidade IV – Leis da Velocidade de uma Reação Química

REVISITAÇÃO

Aula 13 - Definições Básicas

Aula 14 - Ordem de Reação e Leis de Velocidade para Reações Elementares

Aula 15 - A Constante de Velocidade de Reação

Aula 16 - Leis de Velocidade para Reações Reversíveis para Reações Elementares

Aula 17 - Influência da Temperatura Sobre a Velocidade de Uma Reação

Fazer leitura do Capítulo 3 do Fogler 4 ed.

Atividades IV.1: Resolver os problemas:

P3-8C; P3-10A; P3-11A; P3-13A (a, b, d, e, f); P3-15B (a, b, c); (pags 106 a 109).

Unidade V - Reatores Ideais (pags 7 a 28,

- Aula 18: Equação Geral de Balanço Molar Para Sistemas Reacionais

Até agora, temos considerado a expressão matemática chamada de equação da taxa, que descreve o progresso de uma reação homogênea. A equação da taxa para um componente i é uma grandeza intensiva, que nos diz quão rápido o componente i se forma ou desaparece em um certo ambiente, como uma função das condições neste ambiente, ou seja:

$$r_i = \frac{1}{V} \left(\frac{dN_i}{dt} \right)_{\text{pela reação}} = f(\text{condição no interior da região de volume } V)$$

Em projeto de reatores, nós queremos saber que capacidade e tipo de reator e que método de operação são os melhores para uma dada tarefa. Como isso pode requerer que as condições no reator variem com a posição e o tempo, esta questão só pode ser respondida com uma integração adequada da equação da taxa para a operação. Isso pode ser difícil pois a temperatura e a composição do fluido reagente podem variar ponto a ponto no interior do reator, dependendo do caráter exotérmico da reação, da taxa de adição ou remoção de calor do sistema e do tipo de escoamento do fluido no interior do reator. Na verdade, muitos fatores devem ser considerados na estimativa do desempenho do reator. O principal problema no projeto de reatores é achar a melhor maneira de tratar esses fatores.

O equipamento em que as reações homogêneas são realizadas pode ser um dos três tipos gerais: reator descontínuo ou em batelada, reator em estado estacionário (contínuos) e reator em estado transiente ou semi-batelada. Esta última classe comporta todos os reatores que não se enquadram nas duas primeiras classes.

O ponto inicial para todo projeto é o balanço material, expresso para quaisquer reagentes ou produtos, Logo, como ilustrado temos:

$$\left[\begin{array}{c} \text{taxa de escoamento} \\ \text{de reagente para dentro} \\ \text{do elemento de volume} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{taxa de escoamento} \\ \text{de reagente para fora} \\ \text{do elemento de volume} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{taxa de consumo de reagente} \\ \text{devido à reação química no} \\ \text{elemento de volume} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{taxa de acúmulo} \\ \text{do reagente no} \\ \text{elemento de volume} \end{array} \right]$$

Esse é o balanço de material para um elemento de volume do reator.

Quando a composição no interior do reator for uniforme (independente da posição), o balanço de material poderá ser feito sobre todo o reator. Quando a composição não for uniforme, o balanço material deverá ser feito sobre um elemento diferencial do reator de volume, seguido de uma integração através de todo o reator, para a condição adequada de escoamento e concentração. Para muitos tipos de reatores, a equação pode ser simplificada e a expressão resultante quando integrada, fornece a equação de desempenho básica para aquele tipo de unidade. Assim, no reator descontínuo, os dois primeiros termos são iguais a zero; no reator contínuo, o quarto termo desaparece, para o reator semi-contínuo, todos os quatro termos devem ser considerados.

Em operações não isotérmicas, os balanços de energia devem ser considerados conjuntamente com os balanços materiais.

$$\left[\begin{array}{c} \text{taxa de escoamento} \\ \text{de energia para dentro} \\ \text{do elemento de volume} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{taxa de escoamento} \\ \text{de energia para fora} \\ \text{do elemento de volume} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{taxa de consumo de energia} \\ \text{devido à reação química no} \\ \text{elemento de volume} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{taxa de acúmulo} \\ \text{de energia no} \\ \text{elemento de volume} \end{array} \right]$$

Novamente, dependendo das circunstâncias, esse balanço pode ser feito sobre um elemento diferencial do reator ou sobre o reator como um todo.

Reatores ideais descontínuos

- Aula 19: Equação de Projeto de Reatores Descontínuos e Semi-Contínuos

Considerando a hipótese de mistura perfeita no interior do reator, geralmente selecionando um reagente limitante (A), uma vez que a composição é uniforme em todo o reator em qualquer instante de tempo:

$$\left[\begin{array}{c} \text{taxa de escoamento} \\ \text{de reagente para dentro} \\ \text{do volume do reator} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{taxa de escoamento} \\ \text{de reagente para fora} \\ \text{do volume do reator} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{taxa de consumo de reagente} \\ \text{devido à reação química no} \\ \text{do volume do reator} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{taxa de acúmulo} \\ \text{do reagente no} \\ \text{do volume do reator} \end{array} \right]$$

O balanço global fica:

$$[0] = [0] + \left[\begin{array}{c} \text{taxa de consumo de reagente} \\ \text{devido à reação química no} \\ \text{do volume do reator} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{taxa de acúmulo} \\ \text{do reagente no} \\ \text{do volume do reator} \end{array} \right]$$

$$\left[\begin{array}{c} \text{taxa de consumo de reagente} \\ \text{devido à reação química no} \\ \text{do volume do reator} \end{array} \right] = - \left[\begin{array}{c} \text{taxa de acúmulo} \\ \text{do reagente no} \\ \text{do volume do reator} \end{array} \right]$$

Avaliando os termos, encontramos:

$$(-r_A) * V = - \frac{dN_A}{dt} = - \frac{d[N_{A0}(1 - X_A)]}{dt} = N_{A0} \frac{dX_A}{dt}$$

Rearranjando e interpretando obtemos então:

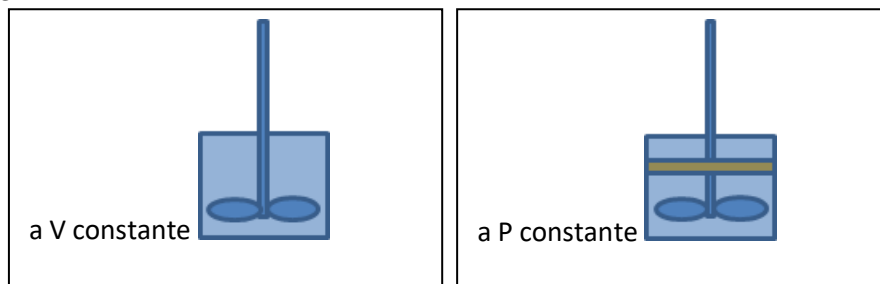
$$t = N_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A V}$$

Para todas as reações em que o volume da mistura reacional varia proporcionalmente com a conversão, tais como as reações simples em fase gasosa com variações significativas n densidade, a equação se torna:

$$t = N_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A) V_0 (1 - \varepsilon_A X_A)}$$

Em todo caso, podem ser classificados em reator batelada a V constante ou reator batelada a P constante:

Reator batelada



Exemplo V.1: A reação entre a benzoquinona e o ciclopentadieno está ocorrendo em fase líquida (as variações de volumes podem ser desprezados). A reação é elementar e para $t=25^{\circ}\text{C}$, $k=9,92 \cdot 10^3 \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{s})$. As concentrações inicialmente alimentadas em um reator batelada com mistura eficiente foram $C_{Co}=0,1 \text{ kmol/m}^3$ e $C_{Bo}=0,08 \text{ kmol/m}^3$. Calcule o tempo necessário para se atingir uma conversão de 95%.

Solução:

- B é o limitante
- $k=9,92 \cdot 10^3 \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{s})$

$$\begin{aligned} C + B &\rightarrow P \\ -r_B &= kC_C C_B \\ V &= V_0 \\ t &= C_{Bo} \int_0^{X_B} \frac{dX_B}{-r_B} \\ t &= C_{Bo} \int_0^{X_B} \frac{dX_B}{kC_C C_B} \end{aligned}$$

Pela tabela estequiométrica:

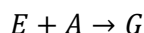
$$\begin{aligned} C_C &= C_{Bo} * (\theta_C - X_B) \\ C_B &= C_{Bo} * (1 - X_B) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} t &= C_{Bo} \int_0^{X_B} \frac{dX_B}{k * C_{Bo} * (\theta_C - X_B) * C_{Bo} * (1 - X_B)} \\ t &= \int_0^{X_B} \frac{dX_B}{k * C_{Bo} * (\theta_C - X_B) * (1 - X_B)} = \frac{1}{k} \int_0^{0,95} \frac{dX_B}{0,08(\theta_C - X_B) * (1 - X_B)} = \frac{1}{k} \int_0^{0,95} \frac{dX_B}{(0,1 - 0,08 * X_B) * (1 - X_B)} \\ \text{TABELADA: } I &= \int_0^* \frac{dX}{(aX + b) * (pX + q)} = \frac{1}{b * p - a * q} \ln \left(\frac{p * X + q}{a * X + b} \right)_0^* \end{aligned}$$

Sendo que (a=-1; b=1; p=-0,08; q=0,1)

$$\begin{aligned} t &= \frac{1}{k} * \frac{1}{-0,08 + 0,1} * \ln \left(\frac{-0,08 * X + 0,1}{-X + 1} \right)_0^{0,95} \\ t &= \frac{1}{9,92 * 10^{-3}} * \frac{1}{0,02} (\ln 0,48 - \ln 0,1) = 7,91 * 10^3 \text{ segundos} = 2,2 \text{ horas} \end{aligned}$$

Exemplo V.2: Uma reação de óxido de etileno com água para produzir etileno-glicol foi realizada em fase líquida a $T=55^{\circ}\text{C}$. A reação é de primeira ordem com relação ao óxido de etileno, pois a concentração de água pode ser considerada constante.



A concentração inicial de óxido de etileno C_{Eo} , de 1 kmol/m^3 , foi alimentada com água e catalisador em um reator batelada a T e V constantes. A concentração de etileno-glicol foi medida com o passar do tempo:

t(min)	0	0,5	1	1,5	2	3	4	6	10
$C_G(\text{kmol/m}^3)$	0	0,145	0,27	0,376	0,467	0,61	0,715	0,848	0,957

Determine a constante da taxa k para a temperatura de $T=55^{\circ}\text{C}$.

Pela equação química:

$$-r_E = kC_E = r_G$$

$$\frac{1}{V} * \frac{dN_E}{dt} = r_E = \frac{dC_E}{dt} = -kC_E$$

Pela tabela estequiométrica:

$$C_E = C_{E0} * (1 - X_E) = C_{E0} - C_{E0} * X_E$$

$$C_G = C_{E0} * X_E$$

Então:

$$C_E = C_{E0} - C_G$$

$$\frac{dC_E}{C_E} = -kdt$$

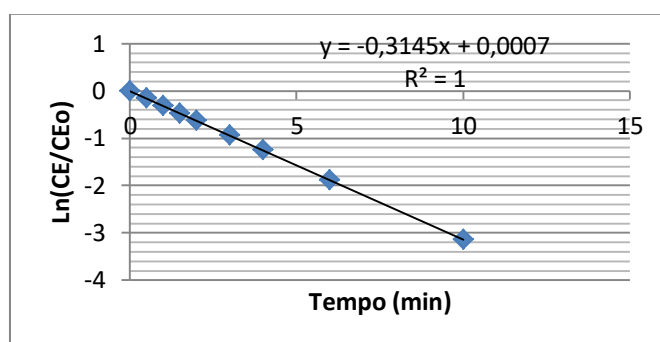
$$\int_{C_{E0}}^{C_E} \frac{dC_E}{C_E} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln\left(\frac{C_E}{C_{E0}}\right) = -kt$$

Então, $\ln\left(\frac{C_{E0}-C_G}{C_{E0}}\right) = \ln\left(\frac{C_E}{C_{E0}}\right) = -kt$; é uma equação de reta, cujo coeficiente angular é $-k$

t	$C_G(\text{kmol/m}^3)$	C_E/C_{E0}	$\ln(C_E/C_{E0})$	t	$\ln(C_E/C_{E0})$
0	0	1	0,00	0	0
0,5	0,145	0,855	-0,16	0,5	-0,15665
1	0,27	0,73	-0,31	1	-0,31471
1,5	0,376	0,624	-0,47	1,5	-0,4716
2	0,467	0,533	-0,63	2	-0,62923
3	0,61	0,39	-0,94	3	-0,94161
4	0,715	0,285	-1,26	4	-1,25527
6	0,848	0,152	-1,88	6	-1,88387
10	0,957	0,043	-3,15	10	-3,14656

Esboçando o gráfico, similarmente ao que foi feito no exemplo III.3:



Análise: No gráfico são apresentados alguns parâmetros estatísticos como o coeficiente de correlação quadrático ($r^2=1$) e a função parametrizada ($y=-0,3145 \cdot X + 0,0007$). Pela função, é possível determinar, através do coeficiente angular da reta parametrizada (coeficiente angular $= -0,3145$) o valor de k .

$$-k = -0,3145 \text{ ou } k = 0,3145 \text{ min}^{-1}$$

Reatores ideais contínuos

- Aulas 20 e 21: Equação de Projeto de Reatores Contínuos em Regime de Mistura (CSTR) e em Regime de Deslocamento (PFR)

Reator de mistura perfeita em estado estacionário

Hipóteses: O reator possui mistura perfeita. As temperaturas e concentrações são idênticas em todos os pontos no interior do reator.

A equação de desempenho para o reator de mistura perfeita é obtida pelo balanço molar para um dado componente no interior de um elemento de volume do sistema. Mas, uma vez que a composição é uniforme em todo o reator, o balanço pode ser feito no reator como um todo.

$$\left[\begin{array}{c} \text{taxa de escoamento} \\ \text{de reagente para dentro} \\ \text{do volume do reator} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{taxa de escoamento} \\ \text{de reagente para fora} \\ \text{do volume do reator} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{taxa de consumo de reagente} \\ \text{devido à reação química no} \\ \text{do volume do reator} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{taxa de acúmulo} \\ \text{do reagente no} \\ \text{do volume do reator} \end{array} \right]$$

Selecionando o reagente A, a equação se torna:

$$F_{Ao} = F_A - r_A * V + 0$$

Pela tabela estequiométrica:

$$F_A = F_{Ao} * (1 - X_A)$$

Então:

$$F_{Ao} = F_{Ao} * (1 - X_A) - r_A * V$$

Ou

$$\begin{aligned} F_{Ao} * X_A &= -r_A * V \\ \frac{F_{Ao} * X_A}{-r_A} &= V \end{aligned}$$

F_{Ao} é o fluxo molar de entrada do componente A

$$F_{Ao} = C_{Ao} * v_o$$

v_o é a vazão volumétrica de entrada do reator

Introduzindo o conceito de tempo espacial τ [tempo];

$$\tau = \frac{V}{v} \left[\begin{array}{c} \text{tempo requerido para processar um volume} \\ \text{de alimentação, correspondente a um volume} \\ \text{de reator, medido em condições específicas} \end{array} \right] = [\text{tempo}]$$

Introduzindo o conceito de velocidade espacial s [tempo⁻¹];

$$s = \frac{1}{\tau} \left[\begin{array}{c} \text{número de volumes de reator que foram} \\ \text{alimentados, em condições especificadas e} \\ \text{que podem ser tratados na unidade de tempo} \end{array} \right] = [\text{tempo}^{-1}]$$

Considerando a equação:

$$F_{Ao} * X_A = -r_A * V$$

Após alguns rearranjos, torna-se:

$$\left[\begin{array}{l} \frac{V}{F_{Ao}} = \frac{\tau}{C_{Ao}} = \frac{\Delta X_A}{-r_A} = \frac{X_A}{-r_A} \\ \tau = \frac{1}{s} = \frac{V}{v_o} = \frac{VC_{Ao}}{F_{Ao}} = \frac{C_{Ao}X_A}{-r_A} \end{array} \right] \text{ para qualquer } \varepsilon_A$$

Onde X_A e r_A são medidos na corrente de saída, que são as mesmas dentro do reator.

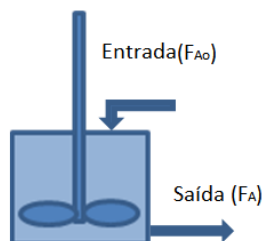


Figura: Representação do reator de mistura ou CSTR

Vantagens: É um Reator contínuo e de fácil controle de temperatura.

Desvantagens: Geralmente obtêm-se menor conversão por volume de reator de que outros tipos de reatores.

Para reatores de mistura em estado estacionário, a taxa de reação assume um valor constante, tendo os valores do fluxo molar, da previsão da taxa de reação e o valor da conversão desejada, é possível ter uma estimativa do volume requerido para o reator por método gráfico:

$$\frac{F_{Ao}}{-r_A} * X_A = V$$

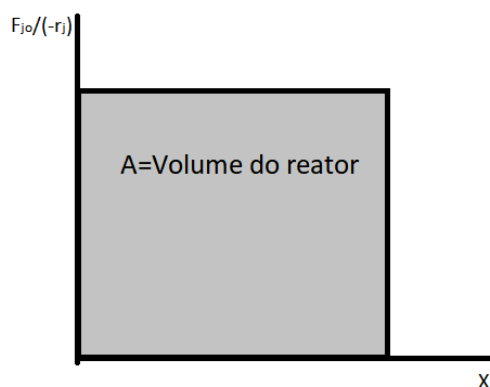


Figura: Técnica gráfica para a determinação do volume do reator para uma determinada conversão

Exemplo V.3: Uma reação de primeira ordem $A \rightarrow B$ está sendo realizada em um reator de mistura. $C_{Ao}=3 \text{ mol/L}$ e $k= 0,23 \text{ min}^{-1}$ e a vazão de alimentação é de 10 L/min . Calcule o volume de reator para se chegar a uma conversão de 60%.

$$-r_A = kC_A$$

$$V = \frac{F_{Ao} * X_A}{-r_A} = \frac{C_{Ao}}{C_{Ao}} * \frac{v_o X_A}{k * (1 - X_A)} = \frac{v_o}{k} * \frac{X_A}{(1 - X_A)}$$

$$V = \frac{10}{0,23} * \frac{0,6}{(1 - 0,6)} = 65 \text{ Litros}$$

Reatores Tubulares (PFR)

São geralmente um tubo cilíndrico com ou sem leito catalítico operando em regime estacionário.



Figura: Representação do Reator do Tipo PFR

Nesses reatores os reagentes fluem continuamente em direção à saída do reator enquanto reagem.

Hipóteses: Considera-se fluxo altamente turbulento e o reator pode ser modelado como um plug-flow (fluxo pistonado), ou seja, que não há dispersão axial.

A equação de desempenho para o reator PFR é obtida pelo balanço molar para um dado componente no interior de um elemento de volume do sistema.

$$\left[\begin{array}{c} \text{taxa de escoamento de reagente} \\ \text{para dentro do elemento} \\ \text{de volume do reator} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{taxa de escoamento de reagente} \\ \text{para fora do elemento} \\ \text{de volume do reator} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{taxa de consumo de reagente} \\ \text{devido à reação química no} \\ \text{elemento de volume do reator} \end{array} \right] + 0$$

Selecionando o reagente A, a equação se torna:

$$F_{Ao} = F_A - r_A * \Delta V + 0$$

Considerando a estequiometria:

$$F_A = F_{Ao} * (1 - X_A) = F_{Ao} - F_{Ao} X_A$$

Para o volume infinitesimal:

$$\frac{dF_A}{dV} = \frac{dF_{Ao}}{dV} - \frac{F_{Ao} dX_A}{dV} = - \frac{F_{Ao} dX_A}{dV}$$

e

$$r_A = \frac{dF_A}{dV}$$

Fazendo a substituição,

$$r_A = - \frac{F_{Ao} dX_A}{dV}$$

Integrando

$$\int_0^V dV = \int_0^X \frac{F_{Ao} dX_A}{-r_A} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Essa é a Equação de Projeto} \\ \text{de reator tubular} \end{array} \right.$$

$$V = F_{Ao} \int_0^X \frac{dX_A}{-r_A}$$

- Aula 22: Comparação Entre Desempenhos de Reatores PFR e CSTR

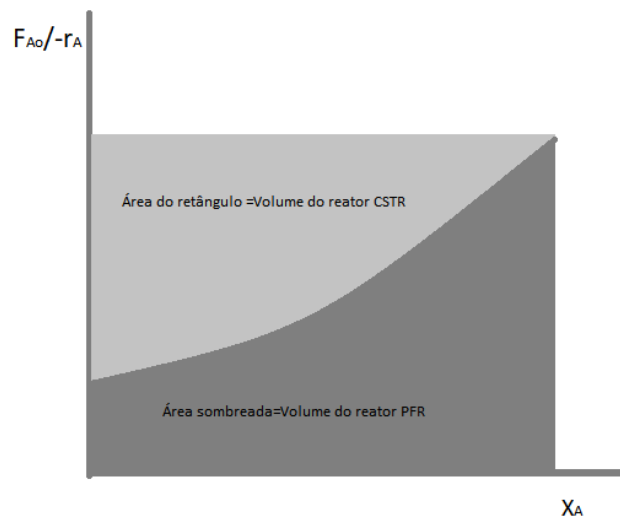


Figura: Comparação entre os volumes de reatores (PFR e CSTR) requeridos para a mesma conversão

Vantagens: fácil manutenção, não possui partes móveis, geralmente produz maior conversão por unidade de volume do que o reator de mistura.

Desvantagens: Controle de temperatura mais difícil, pois T varia ao longo do reator.

Aplicação: Mais usado para reações em fase gasosa.

Exemplo V.4: Calcular o volume de um reator tubular para o mesmo caso do reator de mistura do Exemplo V.3.

$$V = F_{Ao} \int_0^X \frac{dX_A}{-r_A}$$

$$V = \frac{v_o}{k} * \int_0^{0,6} \frac{dX_A}{(1 - X_A)} = \frac{v_o}{k} * [-\ln(1 - X_A)]_0^{0,6}$$

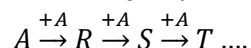
$$V = \frac{10}{0,23} * [\ln(1) - \ln(0,4)] = 39,8 \text{ Litros}$$

Atividades V.1:

PV.1 Considere uma reação em fase gasosa $2A \rightarrow R + 2S$ com cinética desconhecida. Se uma velocidade espacial de 1 min^{-1} for necessário para converter 90% de A, em um reator pistonado, encontre o tempo espacial correspondente e o tempo médio de residência (tempo de retenção do fluido) no interior do reator pistonado.

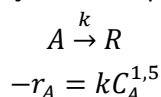
PV.2 Em um reator batelada isotérmico, 70% de um líquido reagente são convertidos em 13 minutos. Que valores de tempo espacial são necessários de modo a efetuar essa conversão em um reator pistonado e em um reator de mistura perfeita?

PV.3 Uma corrente de monômero aquoso A (1 mol/L ; 4 L/min), que entra em um reator de mistura perfeita de 2 Litros, recebe radiação, polimerizando-se como segue:



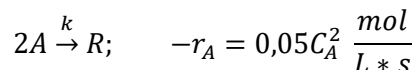
Na corrente de saída, $C_A = 0,01 \text{ mol/L}$ e, para um produto particular da reação, W, $C_W = 0,0002 \text{ mol/L}$. Encontre a taxa de reação de A e a de formação de W.

PV.4 Estamos planejando trocar nosso reator de mistura por um com o dobro de volume. Para a mesma alimentação aquosa (10 mol/l de A) e a mesma taxa de alimentação, encontre a nova conversão. A cinética da reação é dada por:



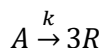
e apresenta uma conversão de 70%.

PV.5 Um gás puro A (1 mol/L) é alimentado em um reator de mistura perfeita ($V=2 \text{ litros}$) e reage da seguinte forma:



Encontre qual deve ser a taxa de alimentação (L/min), de modo a ter uma concentração de saída igual a $C_A = 0,05 \text{ mol/L}$.

PV.6 Gás puro A, aproximadamente a pressão de 3 atm e 30°C (120 mmols/L) é alimentado em um reator de mistura perfeita de 1 litro, a várias taxas, onde se decompõe. A concentração de saída de A é medida para cada taxa de escoamento. A partir dos dados abaixo, encontre a equação da taxa que representa a cinética de decomposição de A. Considere que somente o reagente A afeta a taxa.



$v_o, \text{ L/min}$	0,06	0,48	1,5	8,1
$C_A, \text{ mmol/L}$	30	60	80	105

PV.7 Um reator de mistura perfeita está sendo usado para determinar a cinética de uma reação, cuja estequiometria é $A \rightarrow R$. Para essa finalidade, várias vazões volumétricas de uma solução aquosa de 100 mmols de A/L são alimentadas no reator de 1 litro. A concentração de

saída de A é medida para cada corrida. Encontre a taxa de reação que representa os dados abaixo. Considere também que somente o reagente A afeta a taxa.

v, L/min	1	6	24
CA, mmol/L	4	20	50

PV.8 Estamos planejando operar um reator em batelada para converter A em R. Essa é uma reação em fase líquida, com estequiometria $A \rightarrow R$ e taxa de reação dada pela tabela. Quanto tempo devemos reagir cada batelada para que a concentração caia de $C_{A0} = 1,3 \text{ mol/L}$ para $C_A = 0,3 \text{ mol/L}$?

C_A , mmol/L	$(-r_A)$, mol/(L*min)
0,1	0,100
0,2	0,300
0,3	0,500
0,4	0,600
0,5	0,500
0,6	0,250
0,7	0,100
0,8	0,060
1,0	0,050
1,3	0,045
2,0	0,042

PV.9 Um hidrocarboneto gasoso A, de alto peso molecular, é alimentado continuamente em um reator de mistura perfeita aquecido a alta temperatura, onde ele é craqueado termicamente (reação gasosa homogênea), resultando em materiais com menores pesos moleculares, coletivamente chamados de R. A estequiometria aproximada é dada por $A \rightarrow 5R$. Variando a taxa de alimentação, várias extensões do craqueamento são obtidas:

F_{A0} , mmol/h	300	1000	3000	5000
C_A (saída), mmol/L	16	30	50	60

O volume de vazios internos do reator é $V=0,1 \text{ L}$ e, na temperatura do reator, a concentração de alimentação é $C_{A0} = 100 \text{ mmol/L}$. Encontre a equação da taxa que representa a equação de craqueamento.

PV.10 A decomposição aquosa de A é estudada em um reator de mistura perfeita experimental. Os resultados da tabela são obtidos em corridas em estado estacionário. Para obter 75% de conversão do reagente com $C_{A0} = 0,8 \text{ mol/L}$ na alimentação, qual deve ser o tempo de retenção em um reator pistonado?

Concentração de A, mol/L		tempo de retenção, segundos
na alimentação	na saída do reator	
2,00	0,65	300

2,00	0,92	240
2,00	1,00	250
1,00	0,56	110
1,00	0,37	360
0,48	0,42	24
0,48	0,28	200
0,48	0,20	560

PV.11 Repita o problema PV.10, porém use o reator de mistura perfeita.

Aulas 23 e 24 - Associação de Reatores (pags 42 a 53 – Fogler)

Associação de reatores

Há muitas maneiras de processar um fluido: em um único reator descontínuo, um único reator contínuo, em uma série de reatores, possivelmente com alimentação por injeção ou aquecimento, ambos entre os estágios; em um reator com reciclo de corrente do produto usando várias condições e razão de alimentação, etc. Qual esquema devemos usar? Infelizmente, muitos fatores podem ser considerados para responder essa questão: por exemplo, o tipo de reação, a escala planejada de produção, o custo de vida do equipamento, o tempo necessário para produzir o produto, a facilidade de adaptação do equipamento a novas condições operacionais ou a novos diferentes processos. Com ampla variedade de sistemas disponíveis e com os muitos fatores a serem considerados, não se pode esperar uma fórmula simples que forneça o procedimento ótimo. A experiência, o bom senso em engenharia e o conhecimento fundamentado das características dos vários sistemas de reatores são necessários para selecionar um projeto razoavelmente bom e, nem precisa dizer, a escolha em última análise será ditada pela avaliação econômica do processo global (Levenspiel, 2000).

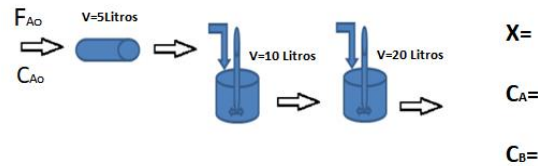
O sistema de reatores selecionado influenciará a análise econômica do processo, ditando a capacidade necessária das unidades e fixando a razão de produtos formados. O primeiro fator, capacidade do reator, pode variar centenas de vezes entre os projetos competidores, enquanto o segundo fator, distribuição de produtos, é geralmente considerado prioritário, uma vez que pode ser variado e controlado.

Sistema de reatores múltiplos

Reatores em série

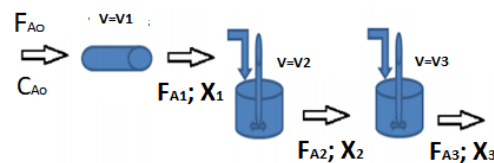
Imagine o seguinte caso:

Pretende-se determinar a Conversão final e as concentrações resultantes do sistema de reatores apresentado, para a reação genérica $A \rightarrow B$, sabendo que a reação é de primeira ordem em relação ao componente A e de ordem zero em relação ao componente B. ($K = K \text{ min}^{-1}$), sabe-se que $F_{A0} = F \text{ Kmol/min}$ e $C_{A0} = C \text{ Kmol/Litro}$.



Definindo a conversão como sendo o número total de mols de A reagido até o ponto em questão, o conjunto de equações que define os fluxos molares em cada ponto do sistema fica:

$$\begin{aligned}F_{A1} &= F_{A0} * (1 - X_1) \\F_{A2} &= F_{A0} * (1 - X_2) \\F_{A3} &= F_{A0} * (1 - X_3)\end{aligned}$$



$$V_1 = F_{A0} \int_0^{X_1} \frac{dX}{-r_A}; V_2 = \frac{F_{A0} * (X_2 - X_1)}{-r_{A2}}; V_3 = \frac{F_{A0} * (X_3 - X_2)}{-r_{A3}}$$

Sendo a taxa de primeira ordem em relação a C_A e de ordem zero em relação a C_B :

$$\begin{aligned}-r_{A1} &= K * C_A = K * C_{A0} * (1 - X_1) \\-r_{A2} &= K * C_A = K * C_{A0} * (1 - X_2) \\-r_{A3} &= K * C_A = K * C_{A0} * (1 - X_3)\end{aligned}$$

$$V_1 = F_{A0} \int_0^{X_1} \frac{dX}{K * C_{A0} * (1 - X)}; V_2 = \frac{F_{A0} * (X_2 - X_1)}{K * C_{A0} * (1 - X_2)}; V_3 = \frac{F_{A0} * (X_3 - X_2)}{K * C_{A0} * (1 - X_3)}$$

Exemplo V.5: Uma reação de primeira ordem está ocorrendo em fase gasosa a $P=1\text{atm}$; $T=400\text{K}$. O sistema é alimentado com uma vazão volumétrica de $v_0=7\text{ Litros/min}$. E a mistura contém 80% molar de A e 20% de inerte. Calcule o volume de reator para converter 85% de A se o sistema em questão é:

- Um reator de mistura ideal;
- Um reator tubular ideal;
- Um reator tubular ideal seguido de um de mistura ideal de volumes iguais;
- Um reator de mistura ideal seguido de um reator tubular ideal de volumes iguais;
- Formado por três reatores de mistura em série de volumes iguais.

Resolução:

- um reator de mistura ideal:

$$V = \frac{F_{Ao} * X}{K * C_{Ao} * (1 - X)} = \frac{C_{Ao} * v_o * X}{K * C_{Ao} * (1 - X)} = \frac{7 * X}{0,28 * (1 - X)} = \frac{7 * 0,85}{0,28 * 0,15} = 141,7 \text{ Litros}$$

b) Um reator tubular ideal:

$$V = F_{Ao} \int_0^{X_1} \frac{dX}{K * C_{Ao} * (1 - X)} = \frac{C_{Ao} * v_o}{K * C_{Ao}} \int_0^{0,85} \frac{dX}{(1 - X)} = \frac{v_o}{K} [-\ln(1 - X)]_0^{0,85} = 47,4 \text{ Litros}$$

c) Um reator tubular ideal seguido de um de mistura ideal de volumes iguais;

$$V_1 = F_{Ao} \int_0^{X_1} \frac{dX}{K * C_{Ao} * (1 - X)} = \frac{C_{Ao} * v_o}{K * C_{Ao}} \int_0^{X_1} \frac{dX}{(1 - X)} = \frac{v_o}{K} [-\ln(1 - X)]_0^{X_1}$$

$$V_2 = \frac{F_{Ao} * (X_2 - X_1)}{K * C_{Ao} * (1 - X_2)} = \frac{C_{Ao} * v_o}{K * C_{Ao}} * \frac{(X_2 - X_1)}{(1 - X_2)} = \frac{v_o}{K} * \frac{(0,85 - X_1)}{(1 - 0,85)}$$

$$V_1 = V_2$$

$$[-\ln(1 - X)]_0^{X_1} = \frac{(0,85 - X_1)}{(1 - 0,85)}$$

$$-\ln(1 - X_1) + \ln(1 - 0) = \frac{(0,85 - X_1)}{(1 - 0,85)}$$

$$X_1 = 0,679$$

$$V_2 = \frac{v_o}{K} * \frac{(0,85 - X_1)}{(1 - 0,85)} = \frac{7}{0,28} * \frac{(0,85 - 0,679)}{(1 - 0,85)} = 28,5 \text{ Litros}$$

$$V_1 = V_2 = 28,5 \text{ Litros}$$

$$V_T = V_2 + V_1 = 2 * 28,5 \text{ Litros}$$

d) Um reator de mistura ideal seguido de um reator tubular ideal de volumes iguais;

$$V_1 = \frac{F_{Ao} * X_1}{K * C_{Ao} * (1 - X_1)} = \frac{v_o}{K} * \frac{X_1}{(1 - X_1)}$$

$$V_2 = F_{Ao} \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{K * C_{Ao} * (1 - X)} = \frac{v_o}{K} * [-\ln(1 - X)]_{X_1}^{X_2} = \frac{v_o}{K} * [\ln(1 - X_1) - \ln(1 - X_2)]$$

$$V_1 = V_2$$

$$\frac{X_1}{(1 - X_1)} = [\ln(1 - X_1) - \ln(1 - 0,85)]$$

$$X_1 = 0,532$$

$$V_1 = \frac{v_o}{K} * \frac{X_1}{(1 - X_1)} = \frac{7}{0,28} * \frac{0,538}{(1 - 0,538)} = 28,4 \text{ Litros}$$

$$V_T = V_2 + V_1 = 2 * 28,4 \text{ Litros}$$

e) Formado por três reatores de mistura em série de volumes iguais.

$$V_1 = \frac{F_{A0} * X_1}{K * C_{A0} * (1 - X_1)} = \frac{v_o}{K} * \frac{X_1}{(1 - X_1)}$$

$$V_2 = \frac{v_o}{K} * \frac{(X_2 - X_1)}{(1 - X_2)}$$

$$V_3 = \frac{v_o}{K} * \frac{(X_3 - X_2)}{(1 - X_3)}$$

$$V_1 = V_2 = V_3$$

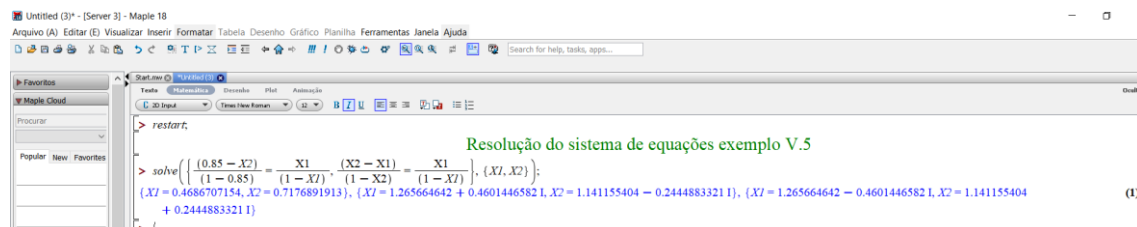
Sistema de equações:

$$\frac{X_1}{(1 - X_1)} = \frac{(X_2 - X_1)}{(1 - X_2)}$$

$$\frac{X_1}{(1 - X_1)} = \frac{(X_3 - X_2)}{(1 - X_3)}$$

$$X_3 = 0,85$$

Solução: Maple

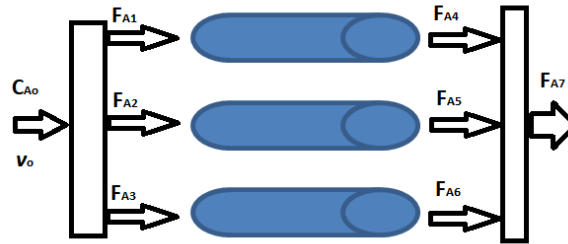


A resolução do sistema de equações forneceu diversos pares ordenados como solução. Somente um par é viável, os demais fornecem soluções no domínio de números complexos.

$$\{X_1 = 0,47; X_2 = 0,717; X_3 = 0,85\}$$

Reatores em Paralelo

Imagine o seguinte caso:



$$F_{A0} = \sum_{i=1}^3 F_{Ai}$$

$$F_{A7} = \sum_{i=4}^6 F_{Ai}$$

Exemplo V.6: Uma reação em fase líquida $A \rightarrow B$ ocorrendo em um sistema de reatores. A reação é de primeira ordem $K = 0,3 \text{ min}^{-1}$, $C_{A0} = 1 \text{ gmol/L}$. A alimentação é de 150 gmol/min de A e deseja-se uma conversão mínima de 70%. Determine o número de reatores de 500 Litros se:

- Os reatores são de mistura ideais operando em paralelo;
- Os reatores são tubulares ideais operando em paralelo;
- Temos 3 reatores em paralelo (2 de mistura e 1 tubular ideal).

Solução:

- Os reatores são de mistura ideais operando em paralelo;

$$V = \frac{F'_{Ao} * X}{-r_A} \Rightarrow F'_{Ao} = \frac{V * K * C_{Ao} * (1 - X)}{X}$$

OBS: Mas, quanto vale F_{Ao} ?

$$F'_{Ao} = \frac{500 * 0,3 * 1 * (1 - 0,7)}{0,7} = 64,28 \text{ gmol/min}$$

$$n = \frac{F_{Ao}}{F'_{Ao}} = \frac{150}{64,28} = 2,333$$

$$n = 3$$

OBS: Qual a conversão?

$$F''_{Ao} = \frac{150}{n} = 50$$

$$\frac{F''_{Ao}}{V * K * C_{Ao}} = \frac{(1 - X)}{X} \Rightarrow \frac{50}{500 * 0,3 * 1} = \frac{(1 - X)}{X}$$

$$\frac{1}{3} = \frac{(1 - X)}{X}$$

$$X = 0,75$$

b) Os reatores são tubulares ideais operando em paralelo;

$$V = F'_{Ao} \int_0^{0,7} \frac{dX}{K * C_{Ao} * (1 - X)} \Rightarrow F'_{Ao} = \frac{V * K * C_{Ao}}{\int_0^{0,7} \frac{dX}{(1 - X)}}$$

$$F'_{Ao} = \frac{500 * 0,3 * 1}{-\ln(1 - 0,7)} = 124,58 \text{ Litros}$$

$$n = \frac{F_{Ao}}{F'_{Ao}} = \frac{150}{124,58} = 1,2$$

$$n = 2$$

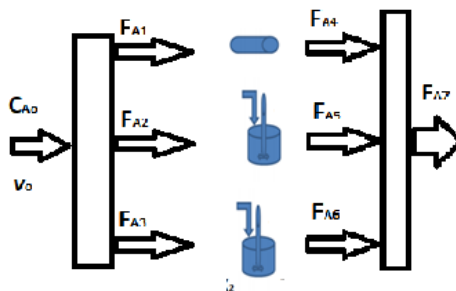
$$F''_{Ao} = \frac{150}{2} = 75$$

OBS: Qual a conversão final?

$$\frac{F''_{Ao}}{V * K * C_{Ao}} = \frac{1}{-\ln(1 - X)} \Rightarrow \frac{500 * 0,3 * 1}{-75} = \ln(1 - X)$$

$$X = 0,864$$

c) Temos 3 reatores em paralelo (2 de mistura e 1 tubular ideal).



Resolução: $X_3 = X_2$

$$F_{A1} = F_{A2} = F_{A3} = 50 \text{ mol/min}$$

Fazendo para o reator 1 (tubular)

$$V = F_{A1} \int_0^{X_1} \frac{dX}{K * C_{Ao} * (1 - X)} \Rightarrow \frac{500}{50} * 0,3 * 1 = -\ln(1 - X_1)$$

$$X_1 = 0,95$$

Fazendo para os reatores 2 e 3 (mistura)

$$\frac{50}{500 * 0,3 * 1} = \frac{(1 - X_2)}{X_2}$$

$$X_2 = X_3 = 0,75$$

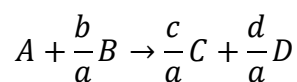
$$F_{A0} * X_T = F_{A1} * X_1 + F_{A2} * X_2 + F_{A3} * X_3$$

$$X_T = \frac{F_{A1} * X_1 + F_{A2} * X_2 + F_{A3} * X_3}{F_{A0}} = \frac{50 * 0,95 + 50 * 0,75 + 50 * 0,75}{150} = 0,81$$

$$X_T = 0,81$$

Tabelas estequiométricas em sistemas contínuos

Sendo a reação:



Espécies	alimentadas	Reage	Saída
A	F_{A0}	" $-F_{A0} * X$ "	$F_A = F_{A0} * (1 - X)$
B	$F_{B0} = \theta_B * F_{A0}$	" $-b/a * F_{A0} * X$ "	$F_B = F_{A0} * (\theta_B - b/a * X)$
C	$F_{C0} = \theta_C * F_{A0}$	" $c/a * F_{A0} * X$ "	$F_C = F_{A0} * (\theta_C + c/a * X)$
D	$F_{D0} = \theta_D * F_{A0}$	" $d/a * F_{A0} * X$ "	$F_D = F_{A0} * (\theta_D + d/a * X)$
I	$F_{I0} = \theta_I * F_{A0}$		$F_I = F_{A0} * \theta_B$
Total	F_{T0}		$F_T = F_{T0} + F_{A0} * \delta * X$

Fluxo volumétrico:

$$v = v_o * (1 + \varepsilon * X) \frac{P_o}{P} * \frac{T}{T_o}; \quad \varepsilon = y_A * \delta$$

Se $v = v_o$

$$C_A = \frac{F_{Ao}}{v_o} * (1 - X)$$

Se $v \neq v_o$

$$C_A = \frac{F_{Ao}}{v_o} * \frac{(1 - X)}{(1 + \varepsilon * X)} * \frac{P}{P_o} * \frac{T_o}{T}$$

Atividades V.2:

Fazer leitura dos capítulos 2 e 3 do Fogler 4ed.

Fazer P3-2A; P3-8C; P3-13B; P3-15B; P3-16B; P3-17B (Fogler 4ed.)

Aula 25 - Definição de Tempo de Residência

Definição de Tempo de Residência (τ)

Tempo de residência é o tempo necessário para se processar um volume do reator (dá uma idéia do tempo de contato dos reagentes)

$$\tau = \frac{V}{v_o}$$

$$[\tau] = \text{tempo}$$

Para um reator tubular, $\tau = C_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{-r_A}$.

Para um reator de mistura, $\tau = \frac{C_{Ao} * X}{-r_A}$.

Conceito de Velocidade Espacial

$$SV = \frac{v_o}{V} = \frac{1}{\tau}$$

Obs: v_o deve ser medida nas CNTP.

Definição de Damkohler: É o número adimensional que dá uma idéia rápida do grau de conversão:

$$Da=0,1; X \approx 0,1$$

$$Da=10; X \approx 0,9$$

Para reação de primeira ordem:

$$Da = K * \tau$$

Para reação de segunda ordem:

$$Da = C_A * K * \tau$$

Para uma reação de ordem n:

$$Da = (C_A)^{n-1} * K * \tau$$

Considere o reator de mistura:

$$V = \frac{F_{Ao} * X}{-r_A}$$

Para a reação de primeira ordem;

$$-r_A = k * C_A$$

$$V = \frac{v_o}{k} * \frac{C_{Ao}}{C_{Ao}} * \frac{X}{(1-X)}$$

$$\frac{V}{v_o} * k = \tau * k = \frac{X}{(1-X)} = Da$$

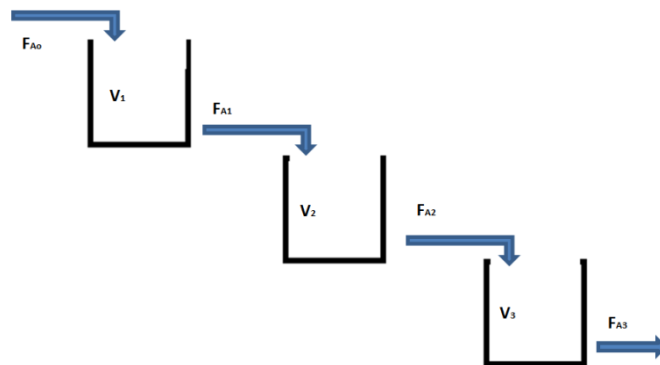
$$Da = \frac{X}{(1-X)} \text{ ou } X = \frac{Da}{1+Da}$$

Mas, pela estequiometria:

$$C_A = C_{Ao} * (1 - X) = C_{Ao} * \left(1 - \frac{Da}{1+Da}\right)$$

$$C_A = C_{Ao} * \left(\frac{1}{1+Da}\right)$$

Considere agora o sistema de reatores em série:



Pela equação apresentada,

$$C_A = C_{Ao} * \left(\frac{1}{1+Da}\right)$$

Então,

$$C_{A1} = C_{Ao} * \left(\frac{1}{1+Da^{(1)}}\right)$$

$$C_{A2} = C_{A1} * \left(\frac{1}{1+Da^{(2)}}\right)$$

$$C_{A3} = C_{A2} * \left(\frac{1}{1+Da^{(3)}}\right)$$

Sendo que: $Da^{(1)}$, $Da^{(2)}$ e $Da^{(3)}$ são, respectivamente, os Damkohler dos reatores de volume V_1 , V_2 e V_3 .

Então,

$$C_{A2} = C_{Ao} * \left(\frac{1}{1 + Da^{(1)}} \right) * \left(\frac{1}{1 + Da^{(2)}} \right)$$

e

$$C_{A3} = C_{Ao} * \left(\frac{1}{1 + Da^{(1)}} \right) * \left(\frac{1}{1 + Da^{(2)}} \right) * \left(\frac{1}{1 + Da^{(3)}} \right)$$

Se $\tau_1 = \tau_2 = \tau_3$ e $K_1 = K_2 = K_3$, então, $Da^{(1)}$, $Da^{(2)}$ e $Da^{(3)}$ são iguais e a expressão matemática anterior fica:

$$C_{A3} = C_{Ao} * \left(\frac{1}{1 + Da} \right)^3 \text{ e } C_{A2} = C_{Ao} * \left(\frac{1}{1 + Da} \right)^2$$

Generalizando, para a reação de primeira ordem, após o m-ésimo reator:

$$C_{Am} = C_{Ao} * \left(\frac{1}{1 + Da} \right)^m$$

Mas, pela definição de conversão,

$$C_{Am} = C_{Ao} * (1 - X_m)$$

$$C_{Ao} * \left(\frac{1}{1 + Da} \right)^m = C_{Ao} * (1 - X_m)$$

Logo,

$$X_m = 1 - \frac{1}{(1 + Da)^m}$$

Exemplo V.7: Voltando à letra “e” do Exemplo V.5:

São 3 reatores de mistura de volumes iguais e os dados são:

$$m = 3; X_3 = 0,85; v_o = \frac{7L}{min}; K = 0,28 \frac{1}{min}; V_T = ?$$

$$X_m = 1 - \frac{1}{(1 + Da)^m} = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{(K * V_i)}{v_o} \right)^m}$$

$$0,85 = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{(0,28 * V_i)}{7} \right)^3}$$

$$V = 22,05$$

$$V_T = m * V_i = 3 * 22,05 = 66,15 \text{ Litros}$$

$$Da = \frac{22,05 * 0,28}{7} = 0,882$$

$$X_1 = 1 - \frac{1}{(1 + 0,882)^1} = 0,47$$

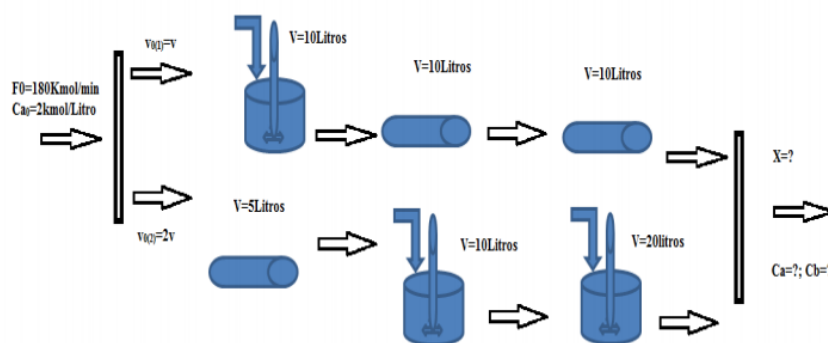
$$X_2 = 1 - \frac{1}{(1 + 0,882)^2} = 0,717$$

Observe que é a mesma resposta obtida pela resolução anterior, porém com uma significativa simplificação na a resolução do problema.

$$\{X_1 = 0,47; X_2 = 0,717; X_3 = 0,85\}$$

OBS: O exemplo de aplicação abaixo é apresentado no vídeo (Associação de Reatores)

Determinar a Conversão final e as concentrações resultantes do sistema de reatores apresentado, para a reação genérica $A \rightarrow B$, sabendo que a reação é de primeira ordem em relação ao componente A e de ordem zero em relação ao componente B. ($K=3\text{min}^{-1}$)



Operação de reatores em regime transiente (Pag 170 a 176 – Fogler)

Aula 26 - Modelagem Matemática de Reatores em Regime Transiente (Reator Semi-Batelada e Reator de Mistura)

O reator batelada é um reator que opera em regime transiente. Sua equação de projeto quando A é reagente é:

$$\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = -r_A$$

Para $V=V_0$ a equação fica:

$$\frac{dC_A}{dt} = -r_A$$

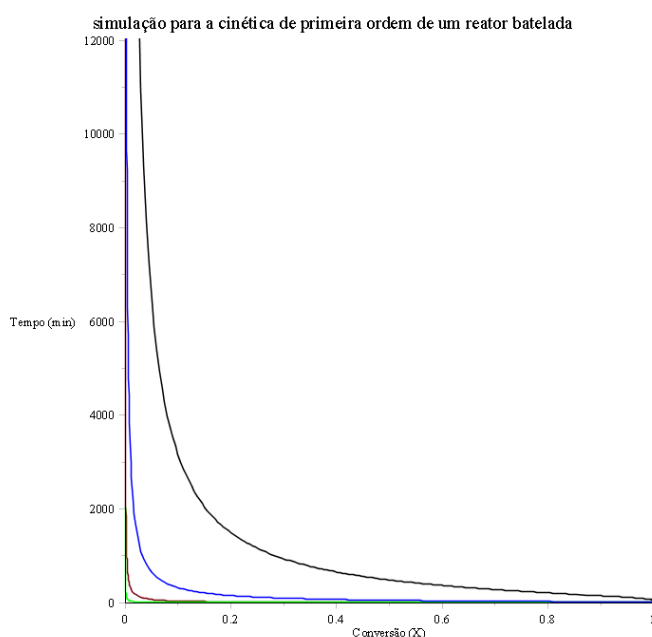
Para uma reação de primeira ordem, a resolução da diferencial dará:

$$t = \frac{1}{k} \ln\left(\frac{C_{Ao}}{C_A}\right) = \frac{1}{k} \ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right)$$

Exemplo V.8 - O programa computacional abaixo foi implementado no programa Maple e apresenta para alguns valores de k (0,003; 0,03; 0,3 e 3) as simulações de conversões para um reator batelada.

```
> restart;
> with(plots):
>
> eq := t = 1 / (k * ln(1 / (1 - X)));
eq := t = 1 / (k * ln(1 / (1 - X)))
> k := 0.03 : plot1 := plot(rhs(eq), X=0..1, color=blue) : k := 0.3 : plot2 := plot(rhs(eq), X=0..1) : k := 3 : plot3 := plot(rhs(eq), X=0..1, color=green) : k := 0.003 : plot4 := plot(rhs(eq), X=0..1, color=black) :
> display(plot1, plot2, plot3, plot4);
```

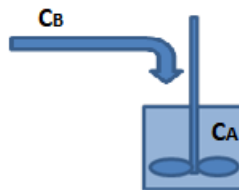
O gráfico abaixo apresenta as simulações para as conversões em função do tempo, para a cinética de primeira ordem, geradas pelo programa apresentado anteriormente:



Reator semi-batelada:

Seja uma reação do tipo $A + B \rightarrow C + D$ existem dois tipos de operação semi-batelada:

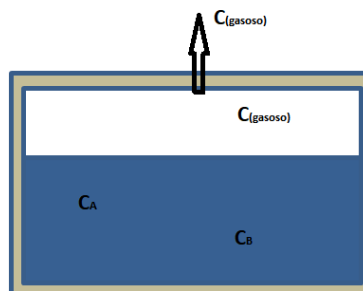
a) Um reagente é alimentado vagarosamente a outro. É usado para reações altamente exotérmicas ou quando reações indesejáveis são favorecidas pela alta concentração de um reagente.



$$-r_A = kC_A C_B$$

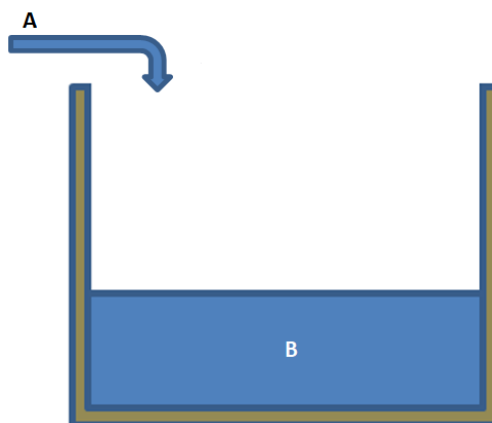
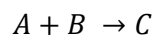
$$-r_B = kC_B^2; \text{reação indesejada}$$

- b) Quando A e B são simultaneamente alimentados e um produto é retirado (fase gasosa):



Usado para o deslocamento do equilíbrio da reação no sentido de obter uma melhor conversão dos reagentes.

Desenvolvimento de equações para reatores semi-batelada considerando um sistema com uma reação em fase líquida.



Fazendo o balanço molar para A:

$$F_{Ao} - 0 + r_A V = \frac{dN_A}{dt}$$

$$v_o C_{Ao} + r_A V = \frac{d(V * C_A)}{dt} = \frac{V * dC_A}{dt} + \frac{C_A dV}{dt}; \text{sendo } V \text{ uma função do tempo}$$

$$V = f(t) = V_o + v_o * t$$

$$\frac{V}{v_o} = \frac{V_o}{v_o} + \frac{v_o}{v_o} * t$$

$$\tau = \tau_o + t$$

$$V = V_o + v_o * t; \frac{dV}{dt} = v_o$$

Então:

$$v_o C_{Ao} + r_A V = V \frac{dC_A}{dt} + C_A v_o$$

$$v_o (C_{Ao} - C_A) + r_A V = V \frac{dC_A}{dt}$$

$$\frac{v_o (C_{Ao} - C_A)}{v_o} + r_A \frac{V}{v_o} = \frac{V}{v_o} \frac{dC_A}{dt} \text{ ou } C_{Ao} - C_A + r_A * \tau = \tau \frac{dC_A}{d\tau}$$

Considerando a reação elementar e irreversível:

$$-r_A = k C_A C_B$$

Mas, se A é adicionado vagarosamente a B, tem-se inicialmente um grande excesso de B. Assim, pode-se dizer que a reação é de pseudo primeira ordem em A.

$$-r_A = k C_A C_B = k' C_A$$

$$C_{Ao} - C_A - k' C_A * \tau = V \frac{dC_A}{d\tau}$$

$$\frac{C_{Ao}}{\tau} - \frac{C_A}{\tau} - k' \frac{C_A}{\tau} * \tau = \frac{\tau}{\tau} \frac{dC_A}{d\tau}$$

$$\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{C_{Ao}}{\tau} - \frac{C_A}{\tau} - k' C_A = \frac{C_{Ao}}{\tau} - \frac{(1 + k\tau)}{\tau} C_A$$

$$\frac{dC_A}{d\tau} + \frac{(1 + k\tau)C_A}{\tau} = \frac{C_{Ao}}{\tau}; \text{que é uma EDO}$$

Fator de integração

$$\frac{dy}{dx} + P(x) * y = Q(x); \mu = \exp\left(\int P(x) dx\right)$$

$$\mu = \exp\left(\int \frac{(1 + \tau k)}{\tau} d\tau\right) = \tau * \exp(k\tau)$$

então podemos escrever:

$$\mu \frac{dC_A}{d\tau} + \mu \frac{(1 + k\tau)C_A}{\tau} = \mu \frac{C_{Ao}}{\tau}$$

$$(\tau * \exp(k\tau)) \frac{dC_A}{d\tau} + (\tau * \exp(k\tau)) \frac{(1 + k\tau)C_A}{\tau} = (\tau * \exp(k\tau)) \frac{C_{Ao}}{\tau}$$

Mas:

$$(\tau * \exp(k\tau)) \frac{dC_A}{d\tau} + (\tau * \exp(k\tau)) \frac{(1 + k\tau)C_A}{\tau} = \frac{d(C_A * \tau * e^{k\tau})}{d\tau}$$

Então:

$$\frac{d(C_A * \tau * e^{k\tau})}{d\tau} = (\tau * \exp(k\tau)) \frac{C_{Ao}}{\tau}$$

$$\int d(C_A * \tau * e^{k\tau}) = (\exp(k\tau)) C_{Ao}$$

$$C_A * \tau * e^{k\tau} = \frac{C_{Ao} e^{k\tau}}{k} + \mathbb{C}$$

$$CI: \text{ para } \tau = \tau_o; \quad C_A = C_{Ai}$$

$$C_{Ai} * \tau_o * e^{k\tau_o} = \frac{C_{Ao} e^{k\tau_o}}{k} + \mathbb{C}$$

$$\tau_o * e^{k\tau_o} * \left(C_{Ai} - \frac{C_{Ao} e^{k\tau_o}}{k} \right) = \mathbb{C}$$

Então temos que:

$$C_A * \tau * e^{k\tau} = \frac{C_{Ao} e^{k\tau}}{k} + \mathbb{C}$$

$$C_A * \tau * e^{k\tau} = \frac{C_{Ao} e^{k\tau}}{k} + \tau_o * e^{k\tau_o} * \left(C_{Ai} - \frac{C_{Ao} e^{k\tau_o}}{k} \right)$$

Como

$$\tau = \tau_o + t$$

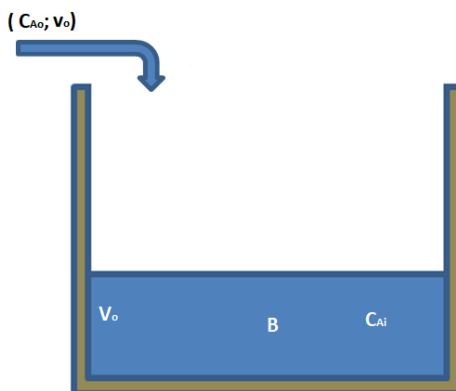
Então:

$$C_A * (\tau_o + t) * e^{k(\tau_o + t)} = \frac{C_{Ao} e^{k(\tau_o + t)}}{k} + \tau_o * e^{k\tau_o} * \left(C_{Ai} - \frac{C_{Ao} e^{k\tau_o}}{k} \right)$$

Reorganizando:

$$C_A = \frac{C_{Ao}}{(\tau_o + t)k} + \left(C_{Ai} - \frac{C_{Ao}}{k\tau_o} \right) * \frac{\tau_o}{(\tau_o + t)} * e^{-kt}$$

OBS: Vale para reação de pseudo primeira ordem:

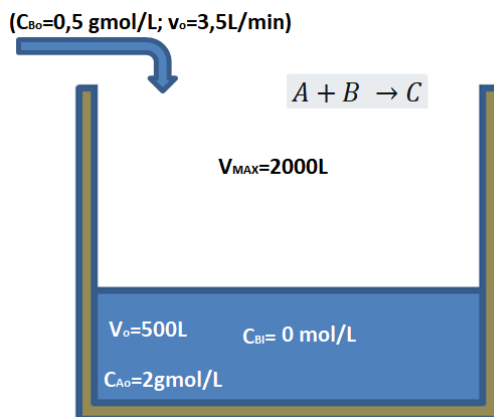


Exemplo V.9 - Uma reação em fase líquida $A+B \rightarrow C$ está ocorrendo em um reator semi-batelada. O reator com volume de 2000 L contém inicialmente 500L de uma solução de A com concentração de 2 gmol/L ($N_{B_i}=0$). No tempo $t=0$, B começa a ser adicionado ao reator a uma vazão de 3,5 L/min e a solução contém 0,5 gmol/L. A equação da taxa é:

$$-r_A = k' C_A C_B; \quad k' = 0,0155 \text{ gmol}/(L * \text{min})$$

Pretende-se admitir que C_A é aproximadamente constante, mas, essa simplificação só é válida quando a conversão é menor que 10%.

- Admitindo C_A constante, qual a concentração de B e C no reator após 120 min de operação? A consideração é válida?
- Caso a consideração não seja válida o que se poderia fazer para tentar fazê-la válida?



$$-r_B = -r_A = k' C_A C_B = k C_B$$

$$C_A \approx \text{Cte para } X \leq 10\%$$

Admitindo primeira ordem:

- $C_B = ?; C_C = ?; t = 120 \text{ min}$

$$C_B = \frac{C_{Bo}}{(\tau_o + t)k} + \left(C_{Bi} - \frac{C_{Bo}}{k\tau_o} \right) * \frac{\tau_o}{(\tau_o + t)} * e^{-kt}; C_{Bi} = 0$$

$$C_B = \frac{C_{Bo}}{(\tau_o + t)k} + \left(0 - \frac{C_{Bo}}{k\tau_o} \right) * \frac{\tau_o}{(\tau_o + t)} * e^{-kt}$$

$$C_B = \frac{C_{Bo}}{(\tau_o + t)k} [1 - e^{-kt}]$$

$$\tau_o = \frac{V_o}{v_o} = \frac{500}{3,5} = 142,86 \text{ min}$$

$$k = k' * C_A \approx k' * C_{Ao} = 0,0155 * 2 = 0,031 \text{ min}^{-1}$$

$$C_B = \frac{0,5}{(142,86 + 120) * 0,031} [1 - e^{-0,031 * 120}] = 0,0599 \text{ gmol/L}$$

$$C_B = \frac{N_B}{V} = \frac{F_{Bo} * t - N_{Ao} * X}{V_o + v_o * t} = \frac{C_{Bo} v_o * t - C_{Ao} V_o * X}{V_o + v_o * t}$$

$$X = \frac{C_B * (V_o + v_o * t) - C_{Bo} v_o * t}{-C_{Ao} V_o} = 0,1549$$

Conclusão: $X > 0,1$ a conversão é muito alta para admitir $C_A = Cte$

$$C_c = \frac{N_{Ao} * X}{V_o + v_o * t} = \frac{C_{Ao} V_o X}{V_o + v_o * t} = 0,168 \text{ gmol/L}$$

b) Fazer $Da_{Max} < 0,1$

Várias soluções podem ser obtidas usando o simulador:

$$Da = k * \tau = k' * (C_B)(\tau_o + t) = k' * (C_B) * \left(\frac{V_o}{v_o} + t \right)$$

$$Da = k' * \left(\frac{C_{Bo}}{\left(\frac{V_o}{v_o} + t \right) * k} + \left(C_{Bi} - \frac{C_{Bo}}{k * \frac{V_o}{v_o}} \right) * \frac{\frac{V_o}{v_o}}{\left(\frac{V_o}{v_o} + t \right)} * e^{-k * t} \right) * \left(\frac{V_o}{v_o} + t \right)$$

O que pode ser modificado?

- i) $K = k' * C_B$ com a temperatura;
- ii) v_o ;
- iii) V_o ;
- iv) C_{Ao} ;
- v) C_{Bo} ;
- vi) Tempo de operação

Atividade V.3 - Fazer modificações nos valores declarados para as variáveis e verificar os valores de conversão. Montar uma tabela em Excel relacionando os valores de declarados com conversão obtida para o tempo de 120 minutos e o volume de preenchimento do envase. Elaborar um relatório técnico completo com os resultados das simulações.

Reator de mistura em início de operação

Uma das maneiras de dar partida em um reator de mistura é enchendo com inerte e posteriormente acrescentar o reagente com ativação da reação.

Para este caso, pode-se fazer o seguinte estudo:

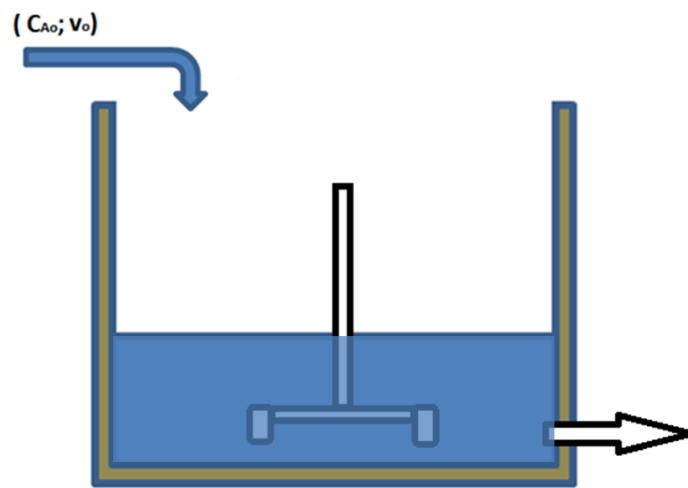
Balanco Molar:

$$F_{Ao} - F_A + r_A V = \frac{dN_A}{dt}$$

$$C_{Ao} v_o - C_A v + r_A V = \frac{d(C_A V)}{dt}$$

Para uma reação em fase líquida $v=v_o$ e vazão volumétrica de saída constante

Se o reator estiver cheio $V=cte$



$$V=V_o$$

$$C_{Ao} v_o - C_A v_o + r_A V = \frac{V * d(C_A)}{dt}$$

Dividindo por v_o :

$$C_{Ao} - C_A + r_A * \tau = \frac{\tau * d(C_A)}{dt}$$

Dividindo por τ :

$$\frac{d(C_A)}{dt} = \frac{C_{Ao}}{\tau} - \frac{C_A}{\tau} + r_A$$

Para reação de primeira ordem:

$$-r_A = k * C_A$$

$$\frac{d(C_A)}{dt} + k C_A + \frac{C_A}{\tau} = \frac{C_{Ao}}{\tau}$$

$$\frac{d(C_A)}{dt} + (\tau k + 1) \frac{C_A}{\tau} = \frac{C_{Ao}}{\tau}$$

EDO

Tabelada:

$$\frac{dy}{dx} + P(x) * y = Q(x); \mu = \exp\left(\int P(x) dx\right)$$

$$\mu = \exp\left(\int \frac{(1 + \tau k)}{\tau} d\tau\right) = \exp\left(\frac{(1 + \tau k) * t}{\tau}\right)$$

Solução:

$$y * \mu = \int \mu * Q(x) dx$$

$$C_A * \exp\left(\frac{(1 + \tau k) * t}{\tau}\right) = \int \exp\left(\frac{(1 + \tau k) * t}{\tau}\right) * \frac{C_{Ao}}{\tau} dx$$

$$C_A * e^{\left(\frac{(1+\tau k)*t}{\tau}\right)} = \frac{C_{Ao}}{(1 + \tau k)} * e^{\left(\frac{(1+\tau k)*t}{\tau}\right)} + \mathbb{C}$$

CI: para $t = t_o$; $C_A = C_{Ai}$; concentração inicial de A no reator

$$C_{Ai} * e^{\left(\frac{(1+\tau k)*0}{\tau}\right)} = \frac{C_{Ao}}{(1 + \tau k)} * e^{\left(\frac{(1+\tau k)*0}{\tau}\right)} + \mathbb{C}$$

$$C_{Ai} = \frac{C_{Ao}}{(1 + \tau k)} + \mathbb{C}$$

$$\mathbb{C} = C_{Ai} - \frac{C_{Ao}}{(1 + \tau k)}$$

$$C_A * e^{\left(\frac{(1+\tau k)*t}{\tau}\right)} = \frac{C_{Ao}}{(1 + \tau k)} * e^{\left(\frac{(1+\tau k)*t}{\tau}\right)} + C_{Ai} - \frac{C_{Ao}}{(1 + \tau k)}$$

$$C_A = \frac{C_{Ao}}{(1 + \tau k)} + \left(C_{Ai} - \frac{C_{Ao}}{(1 + \tau k)}\right) * e^{\left(-\frac{(1+\tau k)*t}{\tau}\right)}$$

Em $t = \infty$; (estado estacionário)

$$C_A^{EE} = \frac{C_{Ao}}{(1 + \tau k)} + \left(C_{Ai} - \frac{C_{Ao}}{(1 + \tau k)}\right) * e^{\left(-\frac{(1+\tau k)*\infty}{\tau}\right)} = \frac{C_{Ao}}{(1 + \tau k)}$$

Mas não dispomos de tempo infinito.

Definindo t_s o tempo gasto para atingirmos 0,99 da concentração estacionária e considerando $C_{Ai} = 0$;

$$C_A^{0,99EE} = \frac{C_{Ao}}{(1 + \tau k)} + \left(0 - \frac{C_{Ao}}{(1 + \tau k)}\right) * e^{\left(-\frac{(1 + \tau k) * t_s}{\tau}\right)} = \frac{C_{Ao}}{(1 + \tau k)} - \frac{C_{Ao}}{(1 + \tau k)} * e^{\left(-\frac{(1 + \tau k) * t_s}{\tau}\right)}$$

$$C_A^{0,99EE} = \frac{C_{Ao}}{(1 + \tau k)} - \frac{C_{Ao}}{(1 + \tau k)} * e^{\left(-\frac{(1 + \tau k) * t_s}{\tau}\right)} = 0,99 * C_A^{EE} = 0,99 * \frac{C_{Ao}}{(1 + \tau k)}$$

Então:

$$\frac{C_{Ao}}{(1 + \tau k)} * e^{\left(-\frac{(1 + \tau k) * t_s}{\tau}\right)} = 0,01 * \frac{C_{Ao}}{(1 + \tau k)}$$

$$e^{\left(-\frac{(1 + \tau k) * t_s}{\tau}\right)} = 0,01$$

$$e^{\left(\frac{(1 + \tau k) * t_s}{\tau}\right)} = 100$$

$$\frac{(1 + \tau k)}{\tau} * t_s = \ln(100)$$

$$t_s = 4,6 * \frac{\tau}{(1 + \tau k)}$$

Para reações muito lentas $Da \ll 1$; $t_s = 4,6 * \tau$

Para reações muito rápidas $Da \gg 1$; $t_s = \frac{4,6}{k}$

Exemplo V.10: Um reator de mistura está inicialmente cheio com uma solução 0,5gmol/L de A e será colocado em operação. O volume do reator é de 500 L e a vazão volumétrica é de 4 L/min. A reação é de primeira ordem irreversível com $k=0,02 \text{ min}^{-1}$ e a concentração de A na alimentação é de 3 gmol/L. Calcule o tempo necessário para atingir 99% da concentração de estado estacionário. Qual será a concentração de saída de A após 30 min de operação?

Solução:

$$C_A = \frac{C_{Ao}}{(1 + \tau k)} + \left(C_{Ai} - \frac{C_{Ao}}{(1 + \tau k)}\right) * e^{\left(-\frac{(1 + \tau k) * t}{\tau}\right)}$$

$$\begin{cases} C_{Ao} = 3 \text{ gmol/L} \\ C_{Ai} = 0,5 \text{ gmol/L} \\ V = 500 \text{ L} \\ v_o = 4 \text{ L/min} \\ k = 0,02 \text{ min}^{-1} \\ C_A^{0,99EE} = ? \end{cases}$$

$$C_A^{EE} = \frac{C_{Ao}}{(1 + \tau k)}$$

$$\tau = \frac{V}{v_o} = \frac{500}{4} = 125$$

$$C_A^{EE} = \frac{3}{(1 + 125 * 0,02)} = 0,857 \text{ gmol/L}$$

$$\text{a) } C_A^{0,99EE} = 0,99 * C_A^{EE} = 0,849 \text{ gmol/L}$$

$$0,849 = 0,857 + (0,5 - 0,857) * e^{\left(\frac{(1+125*0,02)*t}{125}\right)}$$

$$t = 136 \text{ min}$$

$$\text{b) } C_A = 0,857 + (0,5 - 0,857) * e^{\left(\frac{(1+125*0,02)*30}{125}\right)}$$

$$C_A = 0,703 \text{ gmol/L}$$

Atividade: Refaça o exemplo considerando os seguintes dados **(não precisa entregar)**

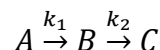
$$\begin{cases} C_{Ao} = 1 \text{ gmol/L} \\ C_{Ai} = 0,2 \text{ gmol/L} \\ V = 1000 \text{ L} \\ v_o = 10 \text{ L/min} \\ k = 0,3 \text{ min}^{-1} \\ C_A^{0,99EE} = ? \end{cases}$$

Atividade: Faça a leitura do Capítulo IV do Fogler.

Aula 27 - Sistema de Reatores Ideais Com Múltiplas Reações Simultâneas (Cap. VI Fogler).

Sistemas de reatores com reações múltiplas

Considere uma reação em série em que se deseja maximizar a produção de um intermediário:



Para esse tipo de reação o tempo de residência é muito importante. Se A->B é rápida e B->C é lenta, B pode ser maximizado pelo tempo de residência menor. Se A->B for lenta e B->C for rápida, será difícil maximizar B.

A definição de seletividade S_{DU} poderá permitir uma melhor organização dos cálculos:

Seletividade **S** de um produto desejado **D** sobre um produto indesejado **U** é definido como:

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U}; \text{ ou em termos de fluxos molares } \bar{S}_{DU} = \frac{F_D}{F_U}$$

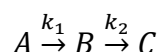
Rendimento é o percentual do reagente que resultou na espécie química desejada, considerando o reagente limitante.

$$Y_D = \frac{r_D}{-r_A}; A \text{ é o reagente limitante}$$

Para sistemas batelada: $\bar{Y}_D = \frac{N_D}{N_{Ao} - N_A}$

Para sistemas contínuos: $\bar{Y}_D = \frac{F_D}{F_{Ao} - F_A}$

Exemplo V.11: A oxidação do etanol a acetaldeído ocorre na superfície de um catalisador. Mas, o acetaldeído pode ser oxidado a CO₂. A reação é feita com excesso de O₂ em concentração bastante baixa de etanol (0,1%), 1% de O₂ e 98,9% de N₂. Assim, pode-se desprezar a variação de volume.



As reações podem ser consideradas de primeira ordem, irreversíveis. Determine C_B=f(τ') se o reator é tubular com leito catalítico empacotado. Determine o tempo de residência para C_B^{MAX} e a conversão de A correspondente.

$$\frac{dF_A}{dV} = r_A$$

$$\frac{dF_A}{dW} = r'_A; \text{ por massa de catalisador}$$

$$-r'_A = k_1 C_A$$

$$W = V * \rho_b; \text{ densidade bulk que considera o espaçamento entre as partículas}$$

$$dW = d(V * \rho_b)$$

Pode-se considerar a densidade bulk constante.

$$F_A = v_o C_A \Rightarrow dF_A = v_o * dC_A$$

Reunindo as equações:

$$\frac{v_o * dC_A}{\rho_b * d(V)} = -k_1 \Rightarrow \frac{dC_A}{C_A} = \frac{-k_1 * \rho_b * dV}{v_o}$$

$$\tau = \frac{V}{v_o} \text{ e } \tau' = \frac{W}{v_o} = \frac{V * \rho_b}{v_o}$$

$$\frac{d\tau'}{dV} = \frac{\rho_b}{v_o} \Rightarrow d\tau' = \frac{\rho_b}{v_o} dV$$

Então:

$$\frac{dC_A}{C_A} = -k_1 d\tau'$$

Integrando:

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = -k_1 * \tau'$$

Então:

$$C_A = C_{A0} * \exp[-k_1 * \tau']$$

Fazendo o mesmo balanço para B

$$\frac{dF_B}{dW} = r'_B$$

$$-r'_B = k_2 C_B - k_1 C_A$$

$$F_B = v_o C_B \Rightarrow dF_B = v_o * dC_B$$

$$\frac{v_o * dC_B}{\rho_b * dV} = k_2 C_B - k_1 C_A = \frac{dC_B}{d\tau'}$$

Então:

$$k_1 C_A = k_2 C_B + \frac{dC_B}{d\tau'}$$

$$k_1 * C_{A0} * \exp[-k_1 * \tau'] = k_2 C_B + \frac{dC_B}{d\tau'}$$

Tabelada:

$$Q(x) = P(x) * y + \frac{dy}{dx}; \mu = e^{\int P(x) dx}$$

$$\text{Solução: } \mu * y = \int [Q(x) * \mu] dx$$

$$\begin{aligned}
 Q(x) &= k_1 C_{A0} e^{-k_1 \tau'} \\
 x &= \tau' \\
 P(x) &= k_2 \\
 y &= C_{B0} \\
 \mu &= e^{\int k_2 d\tau'} = e^{k_2 \tau'}
 \end{aligned}$$

$$C_B * e^{k_2 \tau'} = \int [k_1 C_{A0} e^{-k_1 \tau'} * e^{k_2 \tau'}] d\tau'$$

$$C_B * e^{k_2 \tau'} = \frac{k_1 C_{A0} e^{(k_2 - k_1) \tau'}}{k_2 - k_1} + \mathbb{C}$$

CI: para $\tau' = 0$; $C_B = 0$; concentração inicial de B no reator

$$0 = \frac{k_1 C_{A0} e^{(k_2 - k_1) * 0}}{k_2 - k_1} + \mathbb{C}$$

$$\frac{-k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} = \mathbb{C}$$

Então:

$$C_B * e^{k_2 \tau'} = \frac{k_1 C_{A0} e^{(k_2 - k_1) \tau'}}{k_2 - k_1} + \frac{-k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1}$$

$$C_B = \left[\frac{k_1 C_{A0} e^{(k_2 - k_1) \tau'}}{k_2 - k_1} + \frac{-k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} \right] * \frac{1}{e^{k_2 \tau'}} = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \tau'} - e^{-k_2 \tau'})$$

Maximizando a função e C_B

$$\frac{dC_B}{d\tau'} = 0 = \frac{\frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \tau'} - e^{-k_2 \tau'})}{d\tau'} = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 \tau'} + k_2 e^{-k_2 \tau'})$$

Só admite solução se:

$$k_1 e^{-k_1 \tau'} = k_2 e^{-k_2 \tau'}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{-k_2 \tau'}}{e^{-k_1 \tau'}} = e^{(k_1 - k_2) \tau'}$$

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \ln(e^{(k_1 - k_2) \tau'}) = (k_1 - k_2) * \tau'$$

$$\frac{\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)}{(k_1 - k_2)} = \tau' = \tau'_{MAX}$$

$$X_{CB}^{MAX} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_{A0} * \exp[-k_1 * \tau']}{C_{A0}} = 1 - \exp[-k_1 * \tau'_{MAX}]$$

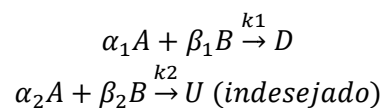
$$X_{CB}^{MAX} = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}} = 1 - \exp \left[-k_1 * \frac{\ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right)}{(k_1 - k_2)} \right] = 1 - \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_1}{(k_2 - k_1)}}$$

Atividade V.4: Mantendo o valor de C_{Ao} experimental a simulação para os valores de k_1 e k_2 apresentados na apostila. Elaborar um relatório técnico apresentando os resultados obtidos das simulações propostas.

k_1	k_2
30	1
10	1
5	1
1	0,1
0,1	1
0,01	3

Reação em Paralelo

Considere o sistema genérico de reações em paralelo

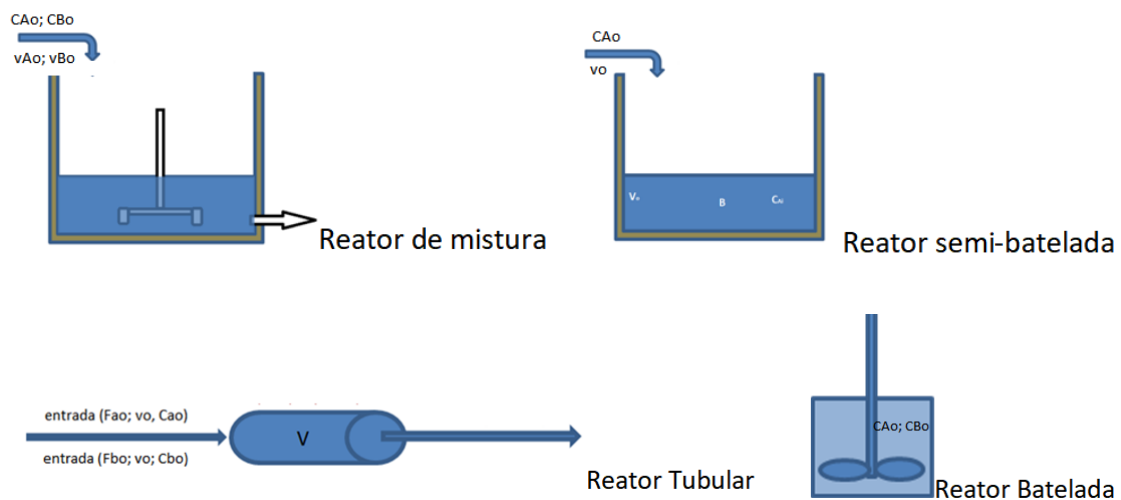


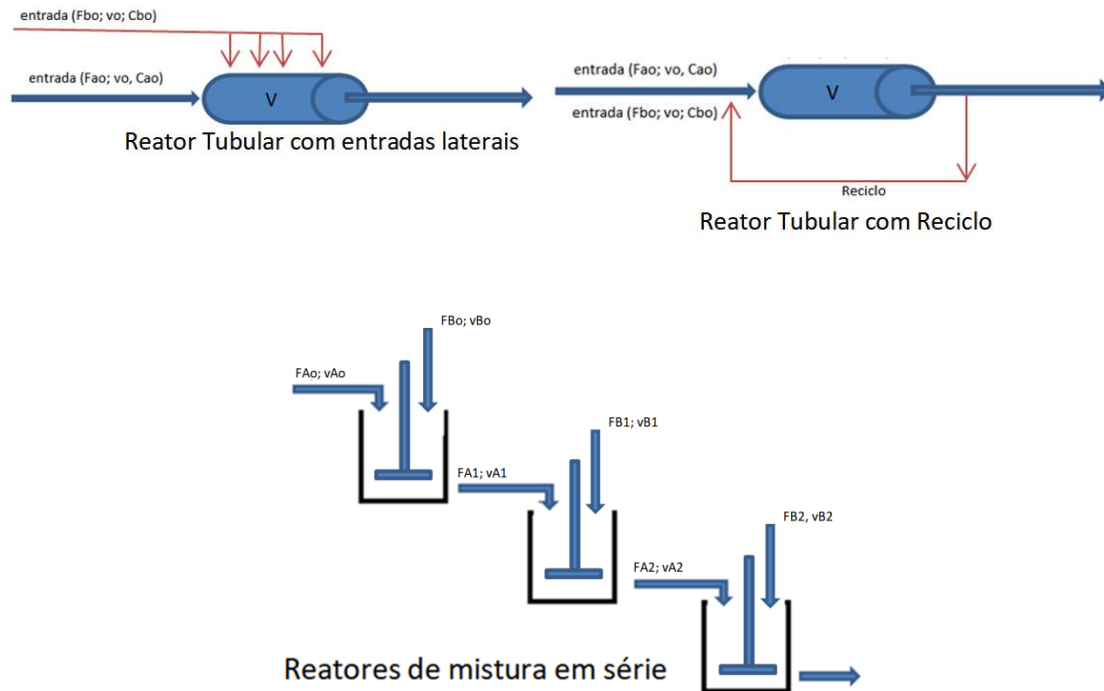
$$r_D = k_1 C_A^{\alpha_1} C_B^{\beta_1}$$

$$r_U = k_2 C_A^{\alpha_2} C_B^{\beta_2}$$

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1 C_A^{\alpha_1} C_B^{\beta_1}}{k_2 C_A^{\alpha_2} C_B^{\beta_2}} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{(\alpha_1 - \alpha_2)} C_B^{(\beta_1 - \beta_2)}$$

Considerando os sistemas disponíveis:





Fazendo: $|\alpha_1 - \alpha_2| = a$ e $|\beta_1 - \beta_2| = b$

Caso 1

Se $\alpha_1 > \alpha_2$ e $\beta_1 > \beta_2$

$$S_{DU} = \frac{k_1}{k_2} C_A^a C_B^b$$

Bom que se tenham altas concentrações de A e de B para uma boa seletividade

usar $\left\{ \begin{array}{l} \text{Reator tubular} \\ \text{Reator Batelada} \\ \text{Pressões altas em fase gasosa} \end{array} \right.$

Caso 2

Se $\alpha_1 > \alpha_2$ e $\beta_1 < \beta_2$

$$S_{DU} = \frac{k_1}{k_2} \frac{C_A^a}{C_B^b}$$

Bom que se tenha alta concentração de A e baixa de B para uma boa seletividade

usar $\left\{ \begin{array}{l} \text{Reator semi – batelada com B alimentado gradativamente a A} \\ \text{Reator tubular com entradas laterais de B} \\ \text{Série de reatores de mistura com B alimentado em cada reator} \end{array} \right.$

Caso 3

$$\text{Se } \alpha_1 < \alpha_2 \text{ e } \beta_1 < \beta_2$$

$$S_{DU} = \frac{k_1}{k_2} \frac{1}{C_A^a C_B^b}$$

Bom que se tenha baixas concentrações de A e de B para uma boa seletividade

$$\text{usar} \left\{ \begin{array}{l} \text{Reator de mistura com adição de inerte} \\ \text{Baixas pressões em fase gasosa} \\ \text{Reator tubular com taxa de reciclo alta} \\ \text{Alimentação diluída com inertes} \end{array} \right.$$

Caso 4

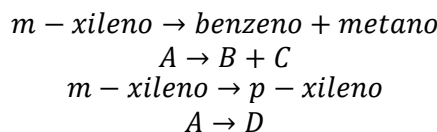
$$\text{Se } \alpha_1 < \alpha_2 \text{ e } \beta_1 > \beta_2$$

$$S_{DU} = \frac{k_1}{k_2} \frac{C_B^b}{C_A^a}$$

Bom que se tenha alta concentração de B e baixa de A para uma boa seletividade

$$\text{usar} \{ \text{O mesmo que no Caso 2, trocando A por B} \}$$

Exemplo: A reação de meta-xileno sobre um catalisador ocorre segundo a reação:



Calcule o tempo espacial necessário para atingir 90% de conversão do xileno em um reator de leito fixo ($k_1=0,22 \text{ s}^{-1}$; $k_2=0,72 \text{ s}^{-1}$) e $t=673^\circ\text{C}$. Sabe-se que a mistura que entra no reator possui 75% de m-xileno e 25% de inertes. A vazão volumétrica é de 2000L/min e a concentração total de reagentes é de 0,05 mol/L. Pode-se desprezar as reações inversas e a isomerização a o-xileno.

$$\text{definindo: } \left\{ \begin{array}{l} X_{A1} = \frac{\text{mols de A convertido na reação 1}}{\text{mols de A alimentado}} \\ X_{A2} = \frac{\text{mols de A convertido na reação 2}}{\text{mols de A alimentado}} \end{array} \right.$$

Balanços diferenciais de B e D

$$\frac{dF_B}{dV} = r_B = -r_{A1} \quad (1)$$

$$\frac{dF_D}{dV} = r_D = -r_{A2} \quad (2)$$

$$-r_{A1} = k_1 C_A \quad (3)$$

$$-r_{A2} = k_2 C_A \quad (4)$$

$$F_B = F_{Ao}X_1 \quad (5)$$

$$F_D = F_{Ao}X_2 \quad (6)$$

$$C_A = \frac{C_{Ao} * (1 - X_1 - X_2)}{(1 + \varepsilon_1 X_1 + \varepsilon_2 X_2)} = \frac{C_{Ao} * (1 - X_1 - X_2)}{(1 + y_{Ao}\delta_1 X_1 + y_{Ao}\delta_2 X_2)} = \frac{C_{Ao} * (1 - X_1 - X_2)}{(1 + 0,75 * 1 * X_1 + 0,75 * 0 * X_2)}$$

$$C_A = \frac{C_{Ao} * (1 - X_1 - X_2)}{(1 + 0,75 * X_1)} \quad (8)$$

$$(3) \text{ e } (5) \text{ em } (1) \quad \frac{F_{Ao}dX_1}{dV} = k_1 C_A \quad (9)$$

$$(4) \text{ e } (6) \text{ em } (2) \quad \frac{F_{Ao}dX_2}{dV} = k_2 C_A \quad (10)$$

$$\frac{(9)}{(10)} \quad \frac{dX_1}{dX_2} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow X_1 = \frac{k_1}{k_2} X_2 \quad (11)$$

$$\tau = \frac{V}{v_o} \Rightarrow dV = v_o * \tau \quad (12)$$

$$(12) \text{ e } (8) \text{ em } (9) \quad \frac{F_{Ao}dX_1}{v_o d\tau} = k_1 \frac{C_{Ao} * (1 - X_1 - X_2)}{(1 + 0,75 * X_1)} \quad (13)$$

$$\frac{dX_1}{d\tau} = k_1 \frac{(1 - X_1 - X_2)}{(1 + 0,75 * X_1)} = k_1 \frac{(1 - X_1 - \frac{k_2}{k_1} X_1)}{(1 + 0,75 * X_1)}$$

$$k_1 d\tau = \frac{dX_1(1 + 0,75 * X_1)}{(1 - X_1 - \frac{k_2}{k_1} X_1)}$$

$$k_1 \int_0^\tau d\tau = \int_0^{X_1} \frac{(1 + 0,75 * X_1)}{(1 - (1 + \frac{k_2}{k_1}) X_1)} dX_1$$

Integração por partes:

$$I = k_1 * \tau = \int_0^{X_1} \frac{dX_1}{(1 - (1 + \frac{k_2}{k_1}) X_1)} + \int_0^{X_1} \frac{(0,75 * X_1)}{(1 - (1 + \frac{k_2}{k_1}) X_1)} dX_1$$

$$I_1 = \int_0^{X_1} \frac{dX_1}{(1 - (1 + \frac{k_2}{k_1}) X_1)} \text{ que é do tipo: } \int \frac{dx}{ax + b}$$

$$I_2 = \int_0^{X_1} \frac{(0,75 * X_1)}{(1 - (1 + \frac{k_2}{k_1}) X_1)} dX_1 \text{ que é do tipo: } \int \frac{xdx}{ax + b}$$

Resolvendo I_1 :

$$I_1 = \frac{1}{a} \ln(ax + b) = \frac{-1}{\left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right)} \ln \left[1 - \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) X_1 \right] - 0$$

$$I_2 = \frac{1}{a} \ln(ax + b) = \frac{-0,75 * X_1}{\left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right)} - \frac{-0,75}{\left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right)^2} \ln \left[1 - \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) X_1 \right] - 0$$

$$I = I_1 + I_2$$

$$I = \frac{-1}{\left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right)} \ln \left[1 - \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) X_1 \right] + \frac{-0,75 * X_1}{\left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right)} - \frac{-0,75}{\left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right)^2} \ln \left[1 - \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) X_1 \right]$$

Então:

$$\tau = \frac{1}{k_1} \left\{ \frac{1 + 0,75 + \frac{k_1}{k_2}}{\left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right)^2} \ln \left[\frac{1}{1 - \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) X_1} \right] - \frac{0,75 X_1}{1 - \frac{k_2}{k_1}} \right\}$$

$$\begin{cases} k_1 = 0,22 \\ k_2 = 0,72 \\ \varepsilon = 0,75 \\ \frac{k_2}{k_1} = 3,23 \end{cases}$$

$$\tau = \frac{1}{0,22} \left\{ \frac{1 + 0,75 + 0,22/0,72}{\left(1 + 0,72/0,22\right)^2} \ln \left[\frac{1}{1 - \left(1 + 0,72/0,22\right) X_1} \right] - \frac{0,75 X_1}{1 - 0,72/0,22} \right\}$$

$$\tau = 1,27 \ln \left(\frac{1}{1 - 4,23 * X_1} \right) - 0,81 X_1$$

$$\begin{aligned} X_1 + X_2 &= 0,9 \\ 3,23 X_1 &= X_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X_1 &= 0,21 \\ X_2 &= 0,69 \end{aligned}$$

$$\tau = 1,27 \ln \left(\frac{1}{1 - 4,23 * 0,21} \right) - 0,81 * 0,21 = 2,75 \text{ segundos}$$

$$V = v_o * \tau = \frac{2000L}{min} * \frac{1min}{60seg} * 2,75seg = \mathbf{91,6L}$$

OBS: Esse problema mostra que é necessário colocar a conversão em função de X_1 e X_2 . Mas, em sistemas com reações múltiplas pode ser difícil achar as relações. Neste caso será preciso montar um sistema de equações diferenciais capaz de representar o caso para que seja possível resolvê-lo computacionalmente.

Seja o sistema de múltiplas reações com q equações:

$$\begin{cases} 1 & \gamma_{11}A_1 + \gamma_{12}A_2 \rightarrow \gamma_{1j}A_j \\ 2 & \gamma_{21}A_1 + \gamma_{22}A_2 \rightarrow \gamma_{23}A_3 + \gamma_{24}A_4 \\ 3 & \gamma_{31}A_1 + \gamma_{34}A_4 \rightarrow \gamma_{3j}A_j \\ \dots & \dots \\ q & \gamma_{qi}A_i + \gamma_{q3}A_3 \rightarrow \gamma_{q5}A_5 \end{cases}$$

Algoritmo:

0 – Determinar se o sistema é linearmente independente;

1 – Dividir a equação química da reação pelo coeficiente estequiométrico do componente em relação ao qual a equação da taxa é dada;

2 – Determinar as taxas $(-r_j)$ para cada espécie em cada reação;

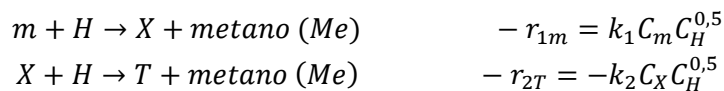
3 – Determinar as taxas globais para cada espécie j ;

4 – Expressar as taxas de reação em função de C_{js} (quando não há variação de volume). Quando há mudança de volume expressar a equação da taxa em termos de N_j para sistemas batelada e F_j para sistemas contínuos;

5 – Escrever os balanços molares e estequiométricos;

6 – Combinar todas as equações e resolver o sistema.

Exemplo: A reação de dealquilação do mesitileno, produzindo o m-xileno e tolueno pode ser representada por:



$$k_1 = 55,2 \left(\frac{ft}{Lbmol} \right)^{0,5} hr^{-1}$$

$$k_2 = 30,2 \left(\frac{ft}{Lbmol} \right)^{0,5} hr^{-1}$$

A reação 2 é indesejada, pois o valor comercial do tolueno é menor que o do xileno. Monte o sistema de equações se:

- a) Tenho um reator de mistura;
- b) Tenho um reator tubular.

$$\left\{ \begin{array}{l} T = 500R \\ P = 35 atm \\ V = 238 ft^3 \\ v_o = 476 ft^3 * hr^{-1} \\ 66,7\% \text{ molar de } H_2 \text{ na alimentação} \\ 33,3\% \text{ molar de mesitileno na alimentação} \end{array} \right.$$

Passo 0 – Determinar se o sistema é linearmente independente; - É evidente que sim pois são duas equações e m e T aparecem cada um em uma equação química.

Passo 1 - Dividir a equação química da reação pelo coeficiente estequiométrico do componente em relação ao qual a equação da taxa é dada; - **Todos os coeficientes estequiométricos possuem valores unitários.**

Passo 2 – Determinar as taxas ($-r_j$) para cada espécie em cada reação;

$$\frac{-r_{1m}}{1} = \frac{-r_{1H}}{1} = -\frac{-r_{1X}}{1} = -\frac{-r_{1Me}}{1}$$

$$\text{reação 1} \begin{cases} -r_{1m} = k_1 C_m C_H^{0,5} \\ -r_{1H} = k_1 C_m C_H^{0,5} \\ -r_{1X} = -k_1 C_m C_H^{0,5} \\ -r_{1Me} = -k_1 C_m C_H^{0,5} \end{cases}$$

$$-\frac{-r_{2T}}{1} = -\frac{-r_{2Me}}{1} = \frac{-r_{2X}}{1} = \frac{-r_{2H}}{1}$$

$$\text{reação 2} \begin{cases} -r_{2T} = -k_2 C_X C_H^{0,5} \\ -r_{2Me} = -k_2 C_X C_H^{0,5} \\ -r_{2X} = k_2 C_X C_H^{0,5} \\ -r_{2H} = k_2 C_X C_H^{0,5} \end{cases}$$

Passo 3 – Determinar as taxas globais para cada espécie j;

$$\text{Globais} \begin{cases} -r_m^{GLOBAL} = (-r_{1m}) + (-r_{2m}) = k_1 C_m C_H^{0,5} + 0 \\ -r_H^{GLOBAL} = (-r_{1H}) + (-r_{2H}) = k_1 C_m C_H^{0,5} + k_2 C_X C_H^{0,5} \\ -r_X^{GLOBAL} = (-r_{1X}) + (-r_{2X}) = -k_1 C_m C_H^{0,5} + k_2 C_X C_H^{0,5} \\ -r_T^{GLOBAL} = (-r_{1T}) + (-r_{2T}) = 0 - k_2 C_X C_H^{0,5} \\ -r_{Me}^{GLOBAL} = (-r_{1Me}) + (-r_{2Me}) = -k_1 C_m C_H^{0,5} - k_2 C_X C_H^{0,5} \end{cases}$$

Passo 4 – Expressar as taxas de reação em função de C_{js} (quando não há variação de volume). Quando há mudança de volume expressar a equação da taxa em termos de N_j para sistemas batelada e F_j para sistemas contínuos; ***Não há variação de volume e as taxas já estão em função das concentrações.**

Passo 5 – Escrever os balanços molares e estequiométricos;

Balanço molar para o reator de mistura -

$$F_{jo} - F_j + V * r_j^{GLOBAL} = 0$$

$$\text{Reator de Mistura} \begin{cases} F_{mo} - F_m = -r_m^{GLOBAL} * V \\ F_{Ho} - F_H = -r_H^{GLOBAL} * V \\ F_{Xo} - F_X = -r_X^{GLOBAL} * V \\ F_{To} - F_T = -r_T^{GLOBAL} * V \\ F_{Meo} - F_{Me} = -r_{Me}^{GLOBAL} * V \end{cases}$$

Para $v = v_o$ temos:

$$\text{Entrada} \begin{cases} F_{mo} = v_o C_{mo} \\ F_{Ho} = v_o C_{Ho} \\ F_{Xo} = v_o C_{Xo} = 0 \\ F_{To} = v_o C_{To} = 0 \\ F_{Meo} = v_o C_{Meo} = 0 \end{cases}$$

$$\text{Saída} \begin{cases} F_m = v_o C_m \\ F_H = v_o C_H \\ F_X = v_o C_X \\ F_T = v_o C_T \\ F_{Me} = v_o C_{Me} \end{cases}$$

$$\text{Estequiometria} \begin{cases} F_{mo} = F_T + F_m + F_X \text{ ou } F_X = F_{mo} - F_m - F_T \\ F_{Me} = F_{Ho} - F_H \end{cases}$$

$$\text{Reator de Mistura} \begin{cases} v_o C_{mo} - v_o C_m = k_1 C_m C_H^{0,5} * V \\ v_o C_{Ho} - v_o C_H = (k_1 C_m C_H^{0,5} + k_2 C_X C_H^{0,5}) * V \\ 0 - (F_{mo} - F_m - F_T) = (-k_1 C_m C_H^{0,5} + k_2 C_X C_H^{0,5}) * V \\ 0 - v_o C_T = (-k_2 C_X C_H^{0,5}) * V \\ 0 - v_o C_{Me} = (-k_1 C_m C_H^{0,5} - k_2 C_X C_H^{0,5}) * V \end{cases}$$

$$\begin{cases} T = 500R \\ P = 35 \text{ atm} \\ V = 238 \text{ ft}^3 \\ v_o = 476 \text{ ft}^3 * \text{hr}^{-1} \\ 66,7\% \text{ molar de } H_2 \text{ na alimentação} \\ 33,3\% \text{ molar de mesitileno na alimentação} \end{cases}$$

$$C_{mo} = \frac{y_{mo} * P}{R * T} = \frac{0,333 * 35}{0,73 * 1500} = 0,0105 \text{ Lbmol/ft}^3$$

$$C_{Ho} = \frac{y_{Ho} * P}{R * T} = \frac{0,667 * 35}{0,73 * 1500} = 0,021 \text{ Lbmol/ft}^3$$

$$\text{Reator de Mistura} \begin{cases} 476 * 0,0105 - 476 * C_m = k_1 C_m C_H^{0,5} * 238 \\ 476 * 0,021 - 476 * C_H = (k_1 C_m C_H^{0,5} + k_2 C_X C_H^{0,5}) * 238 \\ 0 - (476 * 0,0105 - 476 * C_m - 476 * C_T) = (-k_1 C_m C_H^{0,5} + k_2 C_X C_H^{0,5}) * 238 \\ 0 - 476 * C_T = (-k_2 C_X C_H^{0,5}) * 238 \\ 0 - 476 * C_{Me} = (-k_1 C_m C_H^{0,5} - k_2 C_X C_H^{0,5}) * 238 \end{cases}$$

$$\text{variáveis desconhecidas} \begin{cases} C_H \\ C_m \\ C_T \\ C_X \\ C_{Me} \end{cases}$$

*O sistema está determinado.

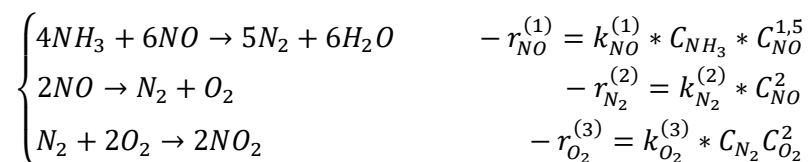
Reator Tubular

$$\text{Reator Tubular} \left\{ \begin{array}{l} F_{mo} - F_m = \int -r_m^{GLOBAL} dV \\ F_{Ho} - F_H = \int -r_H^{GLOBAL} dV \\ F_{Xo} - F_X = \int -r_X^{GLOBAL} dV \\ F_{To} - F_T = \int -r_T^{GLOBAL} dV \\ F_{Meo} - F_{Me} = \int -r_{Me}^{GLOBAL} dV \end{array} \right.$$

O restante é idêntico à resolução anterior.

OBS: Pode ser implementado no Maple para resolver. *Conteúdo a ser abordado em outras disciplinas.

Atividade V.5: Considere o seguinte conjunto de reações ocorrendo em um reator de mistura:



Sendo V, vo, T e a composição de entrada conhecidos, desenvolver um sistema de equações que determinam o sistema.

Atividade: Fazer leitura do Capítulo 6 do Fogler.

Unidade VI - Obtenção e Análise de Dados Experimentais (Cap. V – Fogler)

Aula 28 - Conceitos Básicos de Diferenciação Numérica

Aula 29 - Reatores Experimentais

Aula 30 - Considerações Gerais Sobre a Aquisição de Dados Cinéticos

Incerteza na Medição

Todo dado experimental deve ser analisado através de algum tipo de procedimento. Um bom experimentalista deve fazer todo o esforço possível para eliminar todos os erros de seu experimento. Este objetivo, no entanto, nunca será plenamente alcançado, cabendo então ao experimentalista a responsabilidade de apresentar uma medida da confiabilidade de seus dados. Normalmente não se conhece o valor verdadeiro de uma grandeza. A incerteza experimental é um valor possível que o erro pode assumir. Define uma faixa onde se estima estar localizado o valor da grandeza medida (dentro de um determinado nível de probabilidade) (MEC_1602_Analise_Dados_Experimentais).

Idealmente gostaríamos de poder repetir medidas várias vezes, usando vários instrumentos e observadores para que a confiabilidade dos resultados pudesse ser determinada usando métodos estatísticos (experiências de várias amostragens). Normalmente, os custos e o tempo associados a este tipo de experimento o tornam proibitivo.

Nosso objetivo na análise de dados experimentais é responder a três perguntas básicas:

- a) como estimar e descrever a incerteza em uma determinada variável?
- b) como calcular a propagação destas incertezas no resultado final?
- c) como apresentar os resultados de modo a dar, de forma concisa, uma medida da confiabilidade dos resultados?

Para chegarmos a um método de descrição das incertezas nas variáveis, precisamos conhecer a natureza das incertezas. Podemos classificar as incertezas experimentais em:

- a) incertezas aleatórias: são incertezas que fazem com que medidas repetidas apresentem valores diferentes. Por exemplo, atrito no instrumento, flutuações eletrônicas, flutuações na leitura pelo observador, etc.
- b) incertezas sistemáticas: são incertezas que fazem com que medidas repetidas apresentem aproximadamente o mesmo desvio (positivo ou negativo) sem razão aparente (se a razão fosse conhecida uma correção poderia ser feita). Por exemplo, um pequeno amassado em um tubo de Pitot, ou perdas de calor pelo corpo de um termômetro.

As incertezas experimentais podem ser estudadas tomando-se várias observações do valor da variável. Podemos obter os resultados bem controlados ou não bem controlados.

Caso tenhamos um número muito grande de dados disponíveis, podemos construir um histograma ou uma curva de distribuição de frequência de ocorrência de um certo valor.

Muitos autores assumem a distribuição das incertezas aleatórias como sendo Gaussiana. Isto nem sempre é verdade. A forma da distribuição para um certo conjunto de dados experimentais pode ser verificada através da construção de um histograma.

Uma notação satisfatória para uma medição de uma variável deve incluir: a) a melhor estimativa do valor verdadeiro da variável medida b) uma indicação da magnitude do desvio esperado para esta estimativa (ou seja, a incerteza). A melhor estimativa do valor verdadeiro é normalmente dada pelo valor medido (ou pela média, caso existam vários valores medidos da variável).

Precisão e Exatidão:

Quando se repete certa medida, não se obtém, em geral, o mesmo resultado, pois cada ato de medida está sujeito a erros experimentais. Os valores obtidos diferem ligeiramente uns dos outros. A precisão da medida refere-se ao grau de concordância dos resultados individuais dentro de uma série de medidas (reprodutibilidade da medida). A exatidão refere-se ao grau de concordância do valor experimental com o valor verdadeiro (fidelidade da medida). Para indicar a precisão de um número medido (ou dos cálculos sobre os números medidos) utiliza-se o conceito de algarismos significativos. Os algarismos significativos são os algarismos no valor de uma medida (ou no resultado de cálculos com valores de medidas) que incluem todos os algarismos exatos mais o algarismo seguinte, que tem uma incerteza na medida.

Crítérios para exclusão de pontos da amostra

Algumas vezes certa medida de uma série de medidas parece desviar significativamente das outras medidas. Neste caso, o experimentalista deve decidir se esta medição é o resultado de algum erro grosseiro cometido e deve, portanto, ser descartada.

Obviamente, caso seja possível, deve-se repetir os experimentos para confirmar o resultado duvidoso. Caso não seja possível repetir o experimento, seria interessante ter-se um critério que auxiliasse a decisão sobre a rejeição ou não de um determinado ponto experimental. O Critério de Chauvenet para a rejeição de pontos ruins pode ser utilizado. O critério de Chauvenet estabelece que uma determinada leitura pode ser rejeitada se a probabilidade de obter um desvio particular em relação à média for menor que $1/2N$, onde N é o número de medições realizadas.

A coleta de dados de estimativa da cinética de uma reação (Reatores Experimentais)

Tendo em vista que o reator descontínuo ou batelada é aquele mais amplamente usado em experimentos com reações homogêneas, as considerações gerais que são feitas dizem a respeito a esse tipo de reator.

A execução de um experimento para a determinação de um modelo apropriado que represente satisfatoriamente uma reação envolve diversas etapas. São elas a iniciação, a detecção, as medidas e controle da temperatura, as medidas e controle de pressão, as medidas de tempo, as medidas de nível de agitação, a amostragem e análise e o planejamento experimental. Em um experimento para a aquisição de dados cinéticos, são acrescentados, como parâmetros a serem monitorados a viscosidade da mistura, sua viscosidade, as condições do catalisador.

Os métodos convencionais de monitoramento cinético de uma reação geralmente são lentos e apropriados para uma reação de baixa velocidade. Para o monitoramento de uma reação rápida, reduz-se a velocidade delas pelo abaixamento da temperatura ou elas devem ser interrompidas pela adição de algum reagente que consome instantaneamente com o reagente remanescente na amostra. A reação pode ser monitorada analisando-se a concentração de reagentes remanescentes ou de produtos que vão sendo formados na mistura reacional. De maneira geral esses métodos são classificados com físicos ou químicos.

Dentre os diferentes métodos físicos que podem ser utilizados, a potenciometria, a dilatométrica, a refratometria, a espectrofotometria, a cromatografia, as medidas de pressão ou volume são amplamente adotados. São geralmente realizados no próprio recipiente da reação, permitindo uma avaliação contínua do processo. Por esses métodos é mais fácil o acúmulo de dados experimentais.

Os métodos químicos consistem em remover uma amostra do conteúdo reacional, inibir instantaneamente a reação na porção retirada e analisar a composição. Os métodos químicos de análise de composição mais comuns são os métodos titulométricos, que podem ser altamente precisos. Uma grande desvantagem é que eles não fornecem dados contínuos do progresso da reação. Apesar de ainda serem úteis, os métodos químicos têm sido superados pelas técnicas modernas mais avançadas.

Geralmente os métodos físicos são usados para relacionar uma variação na propriedade física do sistema com uma mudança no grau de conversão dos componentes da mistura reacional, considerando a contribuição que cada um desses componentes tem nessa propriedade.

Monitorar reações lentas é relativamente simples, mas o estudo cinético de reações rápidas requerem técnicas específicas, pois a mistura de reagentes, a iniciação da reação e as análises de produtos devem ser rápidas.

Método de Relaxamento

De acordo com esse método, que é aplicado para reações rápidas e reversíveis, estando o sistema em equilíbrio, aplica-se uma perturbação a esse sistema e acompanha-se seu retorno a uma nova condição de equilíbrio, monitorando-se alguma de suas propriedades.

Métodos de fluxo

As espécies químicas reagentes são adicionadas a uma das extremidades de um tubo, com alimentação contínua e as características da mistura são monitoradas em diferentes

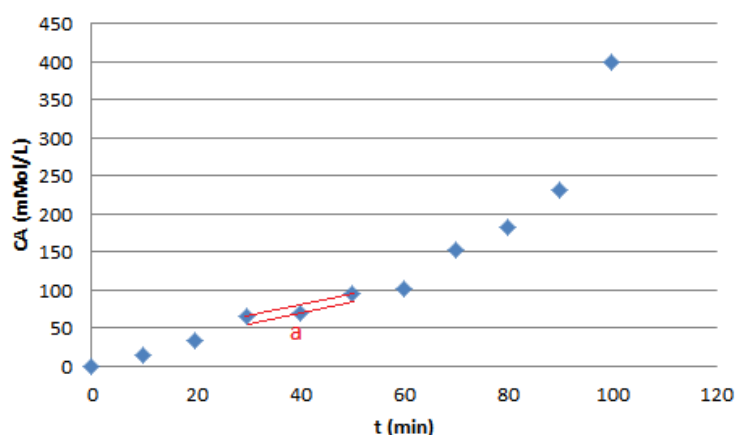
posições do tubo. Sabendo a velocidade de fluxo da mistura reacional, monitora-se a mistura durante a passagem do tubo. Por ser um método contínuo, possui a desvantagem de requerer uma grande quantidade de reagentes.

Avaliação da velocidade da reação (Conceitos Básicos Sobre Diferenciação Numérica)

Uma forma de reduzir o erro na diferenciação de dados experimentais, no cálculo da velocidade de reação é utilizar fórmulas de aproximação.

“m” conjunto de dados e valores são utilizados para a determinação de algum tipo de padrão que os descrevam através de uma função que facilite seu estudo e que apresente um comportamento. Este método é denominado aproximação de funções.

O método de Interpolação de Lagrange permite uma boa aproximação dos valores de diferencial de pontos experimentais que estejam igualmente espaçados na abscissa.



O segmento de reta que passa pelo ponto a e que provavelmente possua inclinação semelhante à reta tangente a uma provável função que represente adequadamente os pontos discretos apresentados no gráfico parece ser paralela ao segmento de reta que intercepta os pontos a-1 e a+1. Então é possível determinar uma boa aproximação para a diferencial da função usando os pontos imediatamente anterior e posterior ao ponto a ser avaliado em sua diferencial. Para os pontos extremos, a diferenciação é impossível para esse método. A fórmula de diferenciação numérica de Lagrange reduz o erro de diferenciação de dados experimentais no cálculo da velocidade de reação. Esse método é ainda denominado método de aproximação de Lagrange ou método de diferenciação para pontos igualmente espaçados em x.

$$\text{Para primeiro ponto: } \left(\frac{dy}{dx}\right)_i = \frac{-3y_i + 4y_{i+1} - y_{i+2}}{2\Delta x}$$

$$\text{Para pontos intermediários: } \left(\frac{dy}{dx}\right)_i = \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{2\Delta x}$$

$$\text{Para \u00faltimo ponto: } \left(\frac{dy}{dx}\right)_i = \frac{3y_i - 4y_{i-1} + y_{i-2}}{2\Delta x}$$

Exemplo VI.1: Para os pontos gen\u00e9ricos da tabela apresentada, determine, por m\u00e9todo de Lagrange as diferenciais em rela\u00e7\u00e3o ao tempo.

Tempo	CA
t_0	C_{A0}
t_1	C_{A1}
t_2	C_{A2}
t_3	C_{A3}
t_4	C_{A4}

A aplica\u00e7\u00e3o da f\u00f3rmula de Lagrange nos d\u00e1:

$$\text{Para primeiro ponto: } \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{t_0} = \frac{-3C_{A0} + 4C_{A1} - C_{A2}}{2(t_1 - t_0)}$$

$$\text{Para segundo ponto: } \left(\frac{dy}{dx}\right)_{t_1} = \frac{C_{A2} - C_{A0}}{2(t_1 - t_0)}$$

$$\text{Para terceiro ponto: } \left(\frac{dy}{dx}\right)_{t_2} = \frac{C_{A3} - C_{A1}}{2(t_1 - t_0)}$$

$$\text{Para quarto pontos: } \left(\frac{dy}{dx}\right)_{t_3} = \frac{C_{A4} - C_{A2}}{2(t_1 - t_0)}$$

$$\text{Para \u00faltimo ponto: } \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{t_4} = \frac{3C_{A4} - 4C_{A3} + C_{A2}}{2(t_1 - t_0)}$$

Exemplo VI.2: A rea\u00e7\u00e3o de esterifica\u00e7\u00e3o entre o \u00e1cido ac\u00e9tico A e o ciclo-hexanol B, representada por $A+B \rightarrow C+D$, foi conduzida em um reator batelada a 40\u00b0C, gerando os dados da Tabela abaixo:

Tempo	120	150	180	210	240	270	300	330	360	420	480
C_B	2,07	1,98	1,915	1,86	1,8	1,736	1,692	1,635	1,593	1,52	1,46

Calcule a velocidade de consumo de B em fun\u00e7\u00e3o do tempo de rea\u00e7\u00e3o usando a f\u00f3rmula de diferen\u00e7as aproximadas:

LEIA COM ATEN\u00c7\u00c3O ANTES DE RESOLVER:

OBS1: Note que existem dois intervalos de pontos igualmente espa\u00e7ados: de 120 a 360 minutos os pontos foram tomados de 30 em 30 minutos e de 360 a 480 os pontos foram tomados de 60 em 60 minutos. A f\u00f3rmula de diferen\u00e7as deve ser aplicada em dois intervalos distintos.

OBS2: Note que não foi novamente calculada para o ponto 360 minutos quando considerado o segundo intervalo de pontos. O valor da derivada em 360 minutos já foi calculado e para o próximo intervalo o ponto seguinte é intermediário.

OBS3: Note que para os pontos tomados, é possível que tomados os pontos de 60 em 60 minutos, a fórmula pode ser aplicada uma única vez (120; 180; 240; 300; 360; 420; 480).

OBS4: Note que é possível por meio de interpolação visual, fazer uma estimativa do valor da concentração de B para os tempos de 390 e 450, completando os dados para novamente aplicar a fórmula para o intervalo único ajustado.

Faremos os cálculos utilizando os pontos experimentais como estão apresentados e utilizando o método de Lagrange.

$$\begin{aligned}
 \text{Para primeiro ponto: } \left(\frac{dC_B}{dt}\right)_{120} &= \frac{-3 * 2,07 + 4 * 1,98 - 1,915}{2(150 - 120)} = -3,417 * 10^{-3} \\
 \text{Para ponto intermediário: } \left(\frac{dC_B}{dt}\right)_{150} &= \frac{1,915 - 2,07}{2(150 - 120)} = -2,583 * 10^{-3} \\
 \text{Para ponto intermediário: } \left(\frac{dC_B}{dt}\right)_{180} &= \frac{1,86 - 1,98}{2(150 - 120)} = -2,000 * 10^{-3} \\
 \text{Para ponto intermediário: } \left(\frac{dC_B}{dt}\right)_{210} &= \frac{1,8 - 1,915}{2(150 - 120)} = -1,917 * 10^{-3} \\
 \text{Para ponto intermediário: } \left(\frac{dC_B}{dt}\right)_{240} &= \frac{1,736 - 1,86}{2(150 - 120)} = -2,067 * 10^{-3} \\
 \text{Para ponto intermediário: } \left(\frac{dC_B}{dt}\right)_{270} &= \frac{1,692 - 1,8}{2(150 - 120)} = -1,800 * 10^{-3} \\
 \text{Para ponto intermediário: } \left(\frac{dC_B}{dt}\right)_{300} &= \frac{1,635 - 1,736}{2(150 - 120)} = -1,683 * 10^{-3} \\
 \text{Para ponto intermediário: } \left(\frac{dC_B}{dt}\right)_{330} &= \frac{1,593 - 1,692}{2(150 - 120)} = -1,650 * 10^{-3} \\
 \text{Para último ponto: } \left(\frac{dC_B}{dt}\right)_{360} &= \frac{3 * 1,593 - 4 * 1,635 + 1,692}{2(150 - 120)} = -1,325 * 10^{-3} \\
 \text{Para ponto intermediário: } \left(\frac{dC_B}{dt}\right)_{420} &= \frac{1,46 - 1,593}{2(420 - 360)} = -1,111 * 10^{-3} \\
 \text{Para último ponto: } \left(\frac{dC_B}{dt}\right)_{480} &= \frac{3 * 1,46 - 4 * 1,52 + 1,593}{2(480 - 420)} = -0,8917 * 10^{-3}
 \end{aligned}$$

Outra forma de interpolação de pontos é através do auxílio da estatística, que, considerando as hipóteses adotadas, os pontos experimentais são substituídos por uma função contínua. O cálculo das derivadas é feito através da função parametrizada. A exemplo, os pontos experimentais apresentados na tabela anterior podem ser substituídos pelo polinômio:

$$C_B = -5,563 * 10^{-3} * t^3 + 2,81 * 10^{-6} * t^2 - 3,194 * t + 2,407$$

$$\frac{dC_B}{dt} = 1,669 * 10^{-9} * t^2 - 5,615 * 10^{-6} * t + 3,194 * 10^{-3}$$

Tempo	CB	dC _B /dt*10 ³ (fórmula)	dC _B /dt*10 ³ (ajustado)
120	2,070	3,417	2,746
150	1,980	2,583	2,465
180	1,915	2,000	2,225
210	1,860	1,917	2,026
240	1,800	2,067	1,870

$$r_A^* = \frac{N_{A1} - N_{A0}}{t_1 - t_0} = \frac{\Delta N_A}{\Delta t}$$

- Notar que a expressão assume valor negativo se a espécie química é reagente e positivo se é produto.

Pode-se escrever, para um conceito padrão, que:

$$-r^* = \frac{\text{número de mols da espécie reagindo}}{\text{unidade de tempo}} \left[\frac{\text{mols}}{\text{unidade de tempo}} \right]$$

Em termos infinitesimais (com tempo tendendo a zero)

$$-r_A^* = \frac{dN_A}{dt}$$

Note: com asterisco

É desejável expressar a taxa de uma reação como uma variável intensiva, ou seja, que não depende do volume de controle.

Definindo:

$$-r_{A1} = 1/V * 1/a * \frac{dN_A}{dt}$$

Note: sem asterisco

A equação apresenta um valor que é independente do volume da unidade de controle e da espécie química avaliada.

Todas as expressões de produção das espécies químicas presentes na equação química se relacionam segundo a expressão:

$$-1/a * \frac{dN_A}{dt} = -1/b * \frac{dN_B}{dt} = 1/c * \frac{dN_C}{dt} = 1/d * \frac{dN_D}{dt}$$

Para um sistema em que j espécies químicas participam da reação em um sistema com i reações independentes:

$$r_i = 1/V * 1/\alpha_{ij} * \left(\frac{dN_j}{dt} \right)_i$$

Componente **j** na reação **i**

Considerando a equação:

$$-r_A = 1/V * 1/a * \frac{dN_A}{dt}$$

E que:

$$C_A = \frac{N_A}{V}$$

Então:

$$-r_A = \frac{1}{V} * \frac{1}{a} * \frac{d(V * C_A)}{dt} = \frac{1}{V * a} * \left(V * \frac{dC_A}{dt} + C_A * \frac{dV}{dt} \right)$$

E para V=Cte, temos que:

$$-r_A = \frac{1}{a} * \frac{dC_A}{dt}$$

Para V=Cte, $(-r_A)$ é uma variável intensiva que é definida como o número de mols reagindo por unidade de tempo por unidade de volume. Então, a taxa calculada em $(-r_A)$ é global.

Algumas unidades de taxa de equação:

$$[-r_A] = \frac{\text{mols}}{\text{segundo} * \text{litro}}$$

$$[-r_A'] = \frac{\text{mols}}{\text{segundo} * \text{kg de catalisador}}$$

$$[-r_A''] = \frac{\text{mols}}{\text{segundo} * \text{área de catalisador}}$$

Exemplo VI.3: Considerando que em uma reação genérica o componente A reduziu sua concentração molar em 12 mols/l a cada 10 minutos, tendo seu volume constante. Determine a taxa de consumo de A e a taxa global da reação:

Obs: considere **a** o coeficiente estequiométrico do componente **A**.

$$-r_A = \frac{1}{a} * \frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{a} * \frac{\Delta C_A}{\Delta t} = \frac{1}{a} * \frac{12}{10} \left[\frac{\text{mols/l}}{\text{min}} \right]$$

Considerando o volume constante, a taxa de consumo de A é a taxa global.

- Caso o volume não fosse constante, seria considerada a equação:

$$-r_A = \frac{1}{V} * \frac{1}{a} * \frac{d(V * C_A)}{dt} = \frac{1}{V * a} * \left(V * \frac{dC_A}{dt} + C_A * \frac{dV}{dt} \right)$$

A lei de ação das Massas

A velocidade de uma reação é diretamente proporcional ao produto das concentrações, em quantidade de matéria (mol/L), dos reagentes, elevados a expoentes que são determinados experimentalmente.

$$\frac{dC_A}{dt} = k C_A^\alpha C_B^\beta \dots$$

Caracterizar uma reação simples é determinar os expoentes da equação e a constante k (constante cinética) da reação.

Aulas 30, 31 e 32 - Avaliação de Parâmetros Cinéticos (método direto; método integral; método diferencial; método do isolamento; método das velocidades iniciais; método das meias vidas)

Métodos para estimativa de velocidade de reação

Antes que uma reação química tenha início, a quantidade de reagentes é máxima e a quantidade de produtos é zero. À medida que a reação se desenvolve, os reagentes vão sendo consumidos e, portanto, a quantidade de reagentes vai diminuindo até se tornar mínima (ou eventualmente zero). Ao mesmo tempo, os produtos vão sendo formados. Logo, a quantidade de produtos, que no início é baixa, começa a aumentar, até que no final da reação, torna-se máxima.

AULA 30 - MÉTODO INTEGRAL

Neste método arbitra-se uma equação de velocidade específica, e confrontam-se os resultados experimentais com a expressão que se obtém da integração.

De modo resumido, o método pode aplicar-se em 4 passos:

- i)- obter os dados experimentais na forma: $C_A=f(t)$;
- ii)- admitir uma ordem para a reação, n ;
- iii)- integrar a equação de velocidade correspondente, de modo a obter $C_A=f(t)$;
- iv)- se n for o correto, os parâmetros cinéticos podem ser obtidos a partir de regressão linear dos dados; caso contrário arbitra-se novo valor para n e repetem-se os passos *iii)* e *iv)*.

De outra forma, compara-se a precisão do ajuste para as diferentes ordens e o melhor ajuste (maior coeficiente de correlação) dos dados é assumido como o verdadeiro. O método fundamenta-se na integração de uma equação cinética proposta, cujo resultado é usado para calcular a concentração ou a conversão em função do tempo nas diferentes ordens assumidas, assim, verificar qual delas, se houver, fornece o melhor ajuste.

Para ordem zero:

$$\frac{-dC_A}{dt} = k$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} dC_A = -k \int_0^t dt$$

$$C_A = -k * t + C_{A0}$$

Note que o modelo matemático apresentado, prevê uma relação linear entre C_A e t . Isso indica que se a ordem da reação for zero, um gráfico esboçado de C_A vs t dará uma reta.

Para ordem um:

$$\frac{-dC_A}{dt} = k * C_A$$

$$\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln(C_A) = -k * t + \ln(C_{Ao})$$

Note que o modelo matemático apresentado, prevê uma relação linear entre $\ln(C_A)$ e t . Isso indica que se a ordem da reação for um, um gráfico esboçado de $\ln(C_A)$ vs t dará uma reta.

Para ordem dois:

$$\frac{-dC_A}{dt} = k C_A^2$$

$$\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = -k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{C_A} = k * t + \frac{1}{C_{Ao}}$$

Note que o modelo matemático apresentado, prevê uma relação linear entre $1/C_A$ e t . Isso indica que se a ordem da reação for zero, um gráfico esboçado de $1/C_A$ vs t dará uma reta.

Para ordem três:

$$\frac{-dC_A}{dt} = k C_A^3$$

$$\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^3} = -k \int_0^t dt$$

$$\frac{-1}{2C_A^2} = -k * t - \frac{1}{2C_{Ao}^2}$$

$$\frac{1}{2C_A^2} = k * t + \frac{1}{2C_{Ao}^2}$$

Note que o modelo matemático apresentado, prevê uma relação linear entre $1/C_A^2$ e t . Isso indica que se a ordem da reação for zero, um gráfico esboçado de $1/C_A^2$ vs t dará uma reta.

Para ordem n diferente de um:

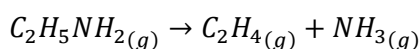
$$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A^n$$

$$\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} = -k \int_0^t dt$$

$$\frac{-1}{(n-1)C_A^{(n-1)}} = -k * t - \frac{1}{C_{Ao}^{(n-1)}}$$

$$\frac{1}{(n-1)} C_A^{(1-n)} = k * t + C_{Ao}^{(1-n)} \text{ para ordem diferente de um}$$

Exemplo de aplicação: A reação química de equação estequiométrica



Foi acompanhada medindo-se a pressão total P_T em função do tempo t . A 500°C foram obtidos os dados mostrados na tabela. Calcule a ordem de reação e a constante k .

A é o reagente $C_2H_5NH_{2(g)}$

Tempo (s)	P_T (mmHg)
0	55
60	60
360	79
600	89
1200	102
1500	105

Solução:

Fazendo a relação: $P_A = f(P_T)$

$$P_A = P_{Ao} + \frac{\gamma_A}{\sum \gamma_i} (P_T - P_{To}); \gamma_A = -1 \text{ e } \sum \gamma_i = \delta = 1$$

$$P_A = P_{Ao} - P_T + P_{To}$$

Como inicialmente não temos nenhum dos produtos ou inertes:

$$P_{Ao} = y_{Ao} * P_T = P_{To}$$

Admitindo A como gás ideal:

$$C_A = \frac{P_A}{R * T} \text{ ou } P_A = C_A * R * T$$

$$T = 773,16K$$

$$R = 62,634 \left(\frac{L * mmHg}{mol * K} \right)$$

$$C_A * R * T = P_{To} - P_T + P_{To}$$

$$C_A = \frac{2 * P_{To} - P_T}{R * T}$$

$$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A^n$$

Substituindo:

$$\frac{-d\left(\frac{2 * P_{To} - P_T}{R * T}\right)}{dt} = k \left(\frac{2 * P_{To} - P_T}{R * T}\right)^n \text{ ou } \frac{-d(2 * P_{To} - P_T)}{dt} = k * \frac{R * T}{(R * T)^n} * (2 * P_{To} - P_T)^n$$

Então:

$$\frac{dP_T}{dt} = k * (2 * P_{To} - P_T)^n * (R * T)^{1-n}$$

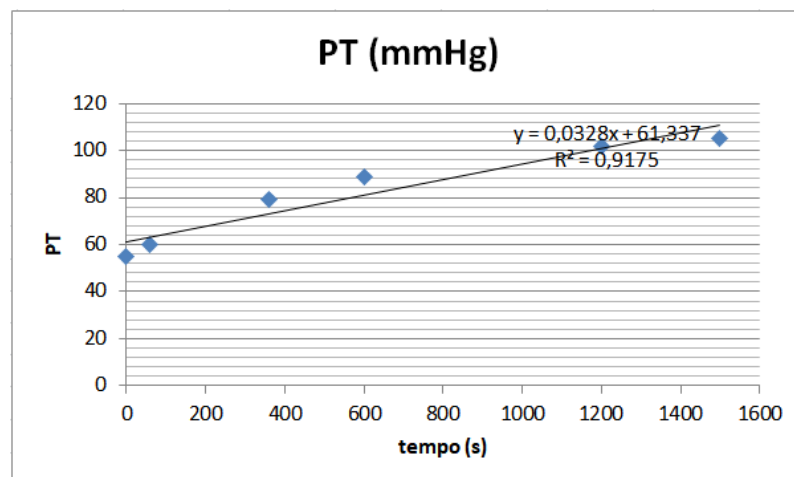
Resolvendo para a ordem zero

$$\frac{dP_T}{dt} = k * (2 * P_{To} - P_T)^0 * (R * T)^{1-0}$$

$$\int_{P_{To}}^{P_T} dP_T = k * R * T * \int_0^t dt$$

$$P_T = P_{To} + (k * R * T) * t \text{ é um modelo linear}$$

Se for ordem Zero, quando esboçado o gráfico de PT vs t, dará uma reta.



Pelo gráfico é possível observar que os pontos estão dispostos em curva e não em uma reta. A tentativa de ajuste por uma reta proporcionou um coeficiente de correlação quadrático de 0,9175 (91,75% da variabilidade dos pontos experimentais foram explicados pelo modelo linear proposto).

Testando ordem um:

$$\frac{dP_T}{dt} = k * (2 * P_{To} - P_T)^1 * (R * T)^{1-1}$$

$$\frac{dP_T}{dt} = k * (2 * P_{To} - P_T)^1 * (R * T)^0$$

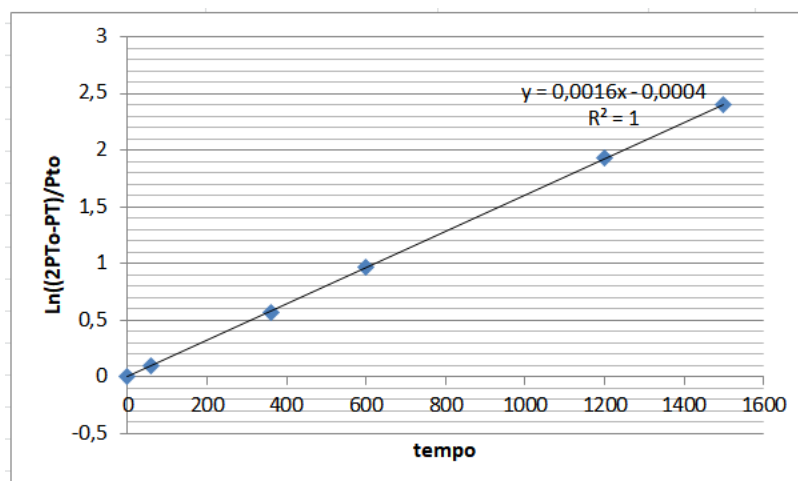
$$\frac{dP_T}{dt} = k * (2 * P_{To} - P_T)$$

$$\frac{dP_T}{(2 * P_{To} - P_T)} = k * dt$$

$$-Ln\left(\frac{2 * P_{To} - P_T}{P_{To}}\right) = k * t$$

Tempo (s)	P _T (mmHg)	-Ln((2P _{To} -P _T)/P _{To})
0	55	0
60	60	0,0953
360	79	0,573
600	89	0,963
1200	102	1,928
1500	105	2,398

O esboço do gráfico que relaciona a função da coluna 3 da tabela com a coluna dos tempos resultou na seguinte análise estatística:



100% da variabilidade dos pontos foram explicados pelo modelo correspondente a ordem 1. É possível afirmar que a cinética analisada é de primeira ordem. Pelo modelo, k pode ser obtido do coeficiente angular da função parametrizada. **$k=0,0016 \text{ s}^{-1}$** .

Então o modelo válido é:

$$\frac{dP_T}{dt} = k * (2 * P_{T_0} - P_T)$$

Substituindo os valores:

$$-r_A = \frac{k * (110 - P_T)}{R * T} = 3,318 * 10^{-8} (110 - P_T) \left[\frac{\text{mol}}{\text{L} * \text{s}} \right]$$

OBS: Para a aplicação do método, é preciso dados com pelo menos 60% de conversão. O modelo é válido para o intervalo do experimento e para a temperatura do experimento.

Atividade VI.2: Entre os possíveis destinos do NO₂ na química atmosférica, está a reação para formar NO+O₂. Esta reação foi estudada a 370°C por um aluno, e os seguintes dados foram obtidos:

Com base nos dados, determine a ordem dessa reação e a constante de velocidade:

Tempo	C _{NO2} (mol/L)
0	0,3
5	0,0197
10	0,01
15	0,007
20	0,0052
25	0,0041
30	0,0035

OBS: fazer gráfico de [NO₂] vs t; Ln([NO₂]) vs t; 1/[NO₂] vs t; 1/[NO₂]² vs t e verificar o que melhor se ajusta.

Aula 31 - Método das Meias Vidas

O desenvolvimento desse método é baseado no fato de que o tempo necessário para que certa fração de reagente limitante seja consumida depende da concentração inicial dos reagentes da forma determinada pela expressão da velocidade de reação.

A meia vida de uma reação química é definida como o tempo necessário para que a metade da quantidade de reagente inicialmente presente na mistura reacional seja consumida. Para um sistema de volume constante, pode-se dizer que a meia-vida é o tempo necessário para que a concentração do reagente limitante seja reduzida à metade de seu valor inicial.

Para avaliar os parâmetros cinéticos n e k por meio desse método é necessário determinar a meia-vida da reação em diferentes concentrações iniciais e então realizar uma análise de regressão. Por exemplo, para uma reação genérica nA-> produtos, conduzida em um reator batelada de volume constante, tem-se:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^n$$

A integração da equação leva a que:

Quando $n \neq 1$:

$$t = \frac{1}{(n-1)k_A} \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} \right) = \frac{1}{(n-1)k_A C_{A0}^{n-1}} \left[\left(\frac{C_{A0}}{C_A} \right)^{n-1} - 1 \right]$$

Então, para $C_A = C_{A0}/2$:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A} \left[\frac{1}{C_{A0}^{n-1}} \right]$$

Lembrando que para ordem 1 a equação não é aplicável, calculam-se as meias-vidas de algumas reações:

Reação de ordem zero ($n=0$):

$$t_{1/2} = \frac{C_{A0}}{2k_A}$$

Reação de ordem dois ($n=2$):

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_A C_{A0}}$$

Quando $n=1$:

$$\ln \left[\left(C_{A0}/2 \right) / C_{A0} \right] = -k_A t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_A}$$

OBS: É possível fazer esse mesmo estudo para qualquer fração de consumo do reagente. Por exemplo, para o consumo de A, é possível $t_{1/3}$, $t_{1/4}$, $t_{1/5}$, $t_{1/6}$, $t_{1/7}$, $t_{1/8}$, etc.

Para a determinação dos parâmetros da equação da taxa, a equação geral deve ser logaritimizada, conforme se segue:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A} \left[\frac{1}{C_{A0}^{n-1}} \right]$$

$$\ln(t_{1/2}) = \ln \left(\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A} \right) + (1-n) \ln(C_{A0})$$

Observa-se que assim, a equação geral para os tempos de meia vida fica na forma $Y=a+bX$. Aloca-se os dados experimentais $\ln(t_{1/2})=f(\ln(C_{A0}))$ em um gráfico, realiza-se um regressão linear, calcula-se os coeficientes angular e linear, a partir dos quais se podem calcular a ordem de reação (n) e a constante de velocidade (k_A).

Exemplo: A reação de decomposição em fase gasosa $A \rightarrow B+2C$ foi realizada em um reator batelada de volume constante. Foram realizados seis ensaios, os ensaios de 1 a 5 na temperatura de 100°C e o ensaio 6 a 110°C . Os dados de meia vida dessa reação ($t_{1/2}$) obtidos em diferentes concentrações iniciais de **A** estão apresentados na tabela:

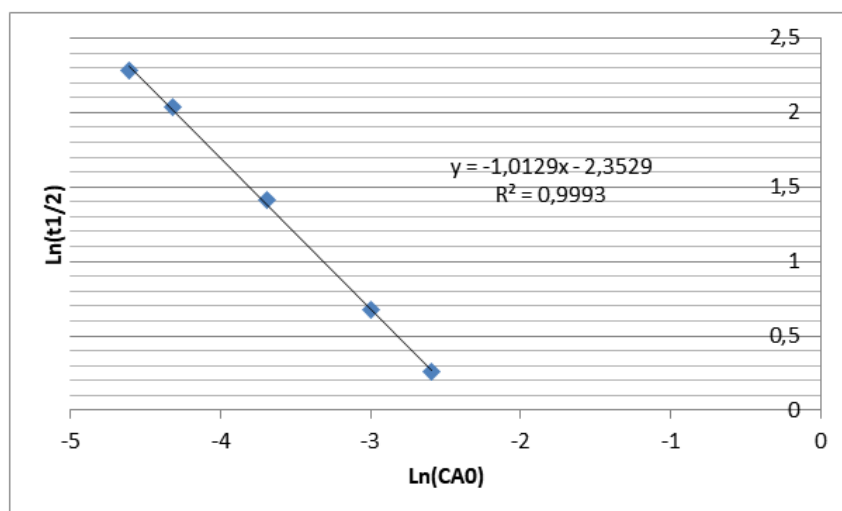
Ensaio	$C_{A0}(\text{mol/L})$	$t_{1/2}(\text{min})$
1	0,0250	4,10
2	0,0133	7,70
3	0,0100	9,80
4	0,0500	1,96
5	0,0750	1,30
6	0,0250	2,00

Calcule os parâmetros cinéticos n e k_A e a energia de ativação (E) da reação.

Solução:

Utilizando os pontos para 100°C (de 1 a 5)

$\ln(C_{A0})$	$\ln(t_{1/2})$
-3,68888	1,410987
-4,31999	2,04122
-4,60517	2,282382
-2,99573	0,672944
-2,59027	0,262364



Pela equação linearizada

$$(1 - n) = -1,0129 \Rightarrow n = 2,013$$

$$\ln\left(\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_{A_{100}}}\right) = -2,3529 \Rightarrow k_{A_{100}} = 10,569 \left(L/mol\right)^{1,013} * min^{-1}$$

Esse valor de k_A é válido para a temperatura de 100°C ou $373,15\text{ K}$, por isso foi denominado $k_{A_{100}}$. Dispondo-se da ordem da reação e os dados a 110°C para a determinação da Energia de Ativação (considerando a hipótese de que exista e que obedece a lei de Arrhenius):

Ensaio	$C_{A0}(\text{mol/L})$	$t_{1/2}(\text{min})$
6	0,0250	2

$$\ln(t_{1/2}) = \ln\left(\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A}\right) + (1-n)\ln(C_{A0})$$

Substituindo-se os valores:

$$\ln(2) = \ln\left(\frac{2^{2,013-1} - 1}{(2,013-1)k_{A_{110}}}\right) + (1-2,013)\ln(0,025)$$

$$\Rightarrow k_{A_{110}} = 21,088 \left(L/mol\right)^{1,013} * min^{-1}$$

$$\ln\left(\frac{k_{A_{110}}}{k_{A_{100}}}\right) = \ln\left(\frac{21,088}{10,569}\right) = \frac{E_a}{1,987} \left(\frac{1}{373,16} - \frac{1}{383,16}\right) \Rightarrow E_a = 19625,12 \frac{\text{Cal}}{\text{mol}}$$

OBS: O método da meia vida tem a vantagem de não requerer o cálculo das velocidades de reação, mas depende da realização de vários experimentos em diferentes concentrações iniciais. É bastante útil para que seja feita uma estimativa preliminar da ordem de reação, mas não pode ser utilizado em sistemas reacionais em que as expressões da velocidade de reação não obedecem a ordem n .

Aula 31 - MÉTODO DIFERENCIAL

O método diferencial é aplicado diretamente na equação diferencial da velocidade a ser testada e permite avaliar todos os termos da equação, inclusive a derivada dC_i/dt . Este não é um método simples, mas é o mais usado nas situações complexas. Trata-se de um método que deve ser usado, de forma complementar ao método integral.

Este método consiste na análise gráfica de uma equação de velocidade geral do tipo

$$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A^n$$

Introduz-se logaritmos em ambos os lados desta equação matemática, conforme demonstrado a seguir:

$$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A^n \Rightarrow \ln\left(\frac{-dC_A}{dt}\right) = \ln(kC_A^n) \Rightarrow$$

$$\ln\left(\frac{-dC_A}{dt}\right) = \ln(k) + \ln(C_A^n) = \ln(k) + n\ln(C_A)$$

A equação 4 é então apresentada graficamente como a equação de uma reta, do tipo $y = y_0 + mx$, onde:

Termos da equação da reta	y	y ₀	m	x
Termos da equação diferencial	$\ln\left(\frac{-dC_A}{dt}\right)$	$\ln k$	n	$\ln C_A$

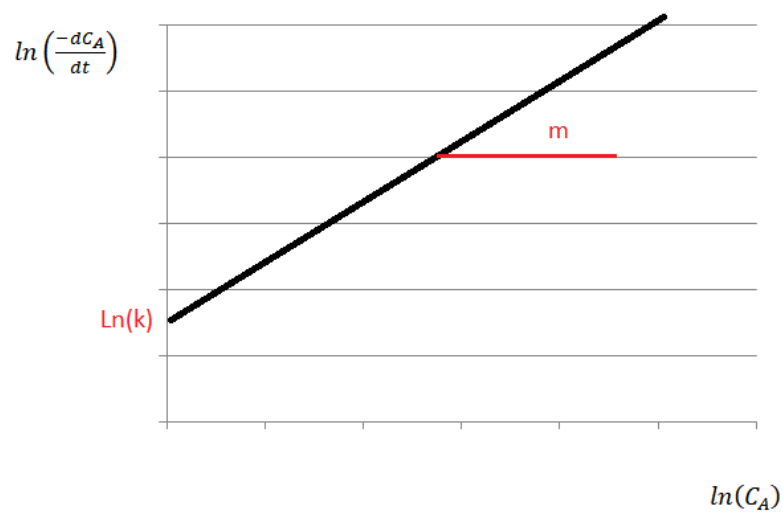
Os procedimentos a serem adotados para a utilização deste método são os seguintes:

- 1) A partir de dados experimentais coletado de uma reação química, constrói-se um gráfico de concentração do reagente (C_A) versus tempo (t). Normalmente a maioria das reações conduz a uma curva exponencial semelhante à apresentada ao lado
- 2) Determine as diferenciais para cada ponto experimental
- 3) Aplique o logaritmo neperiano para a coluna de valores da diferencial e para a coluna dos valores de concentração
- 4) Determine os coeficientes linear e angular para a reta formada pelo esboço do gráfico de:

$$\ln\left(\frac{-dC_A}{dt}\right) \text{ vs } \ln(C_A)$$

Determine a ordem $n=m$ e o valor de k .

Onde “m” é o coeficiente angular da reta e “Ln(k)” é o coeficiente linear da reta



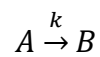
O modelo da taxa é:

$$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A^n$$

Substituindo-se os valores de k e n.

Avaliação de k e n por inspeção de dados:

Considerando a reação genérica:



$$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A^n$$

$$\ln\left(\frac{-dC_A}{dt}\right) = \ln(k) + n * \ln(C_A)$$

Sejam os dados:

Ca*10 ³	(-ra*10 ⁸)	Ln(-dCA/dt)	Ln(Ca)
4	3	-17,3221	-5,52146
8	12	-15,9358	-4,82831
16	48	-14,5495	-4,13517
32	192	-13,1632	-3,44202

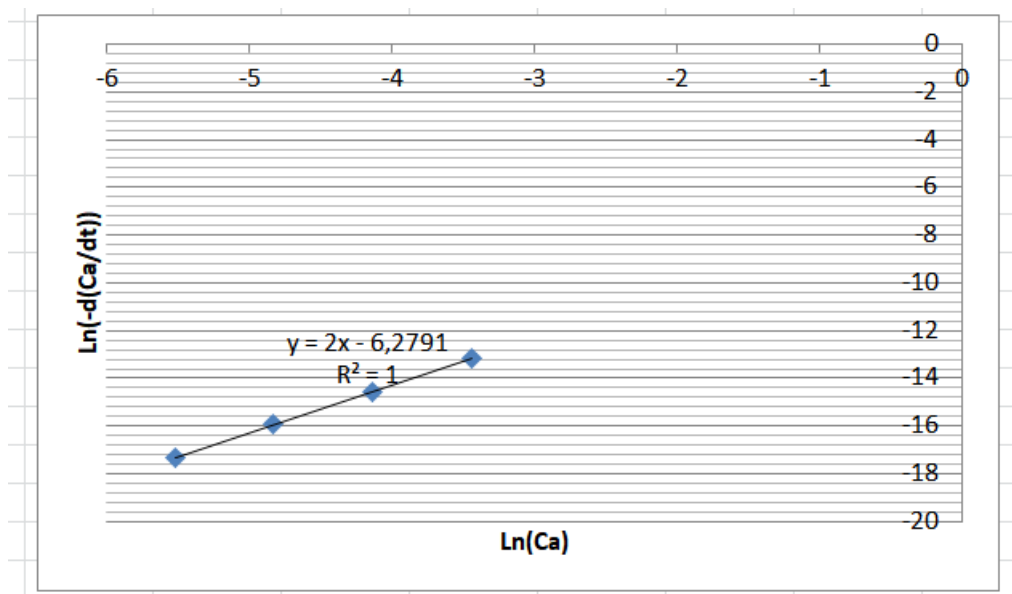


Figura: Gráfico para a determinação dos parâmetros n e k obtido do Excel

Veja que $n=2$ e $\ln(k) = -6,2791$

Então $k = \exp(-6,2791) = 0,001875$

O modelo da taxa é:

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = 0,001875 * C_A^2$$

É relevante ressaltar que:

- Esse método requer a diferenciação de dados cinéticos, uma tarefa que não é muito simples e, no geral, em termos de precisão, os resultados da velocidade da reação deixam a desejar;
- É um método que tem a vantagem de determinar ambos os parâmetros n e k simultaneamente, mas determina apenas a ordem global da reação, o que, em muitos casos, constitui um inconveniente;
- Esse método só funciona bem quando se dispõe de dados obtidos de forma contínua ou com grande quantidade de dados e alto nível de precisão;
- Além da falta de precisão na determinação da velocidade, a ocorrência de outros efeitos, como a presença de reações reversas, pode tornar o método ineficaz. Neste caso, é necessário utilizar o método das velocidades iniciais.

Fazer leitura do exemplo 5.7 página 205 (Silveira-2015)

Fazer leitura 201 a 215 (Fogler-4ed.)

Aula 32 - MÉTODO DO ISOLAMENTO:

O método do isolamento é utilizado para simplificar a equação cinética nos casos em que a velocidade da reação é função da concentração de mais de um reagente. O objetivo é obter uma equação para a velocidade que seja função da concentração de um único reagente. Uma vez simplificada a lei da velocidade, pode-se utilizar o método integral ou diferencial para avaliar os parâmetros cinéticos. Considere uma reação **A+B -> produtos**, conduzida em um reator batelada de volume constante, que supostamente possa ser representada pela seguinte equação:

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = k_A C_A^{\beta_A} C_B^{\beta_B}$$

Onde β_A e β_B são as ordens de reação com relação aos reagentes A e B respectivamente. Para avaliar os parâmetros cinéticos, primeiro conduz-se a reação com excesso de reagente A, de tal forma que sua concentração C_A não varie significativamente durante a reação. Com isso, o efeito da concentração do reagente A sobre a velocidade de reação fica isolado e a equação anterior pode ser escrita como:

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = k_A C_A^{\beta_A} C_B^{\beta_B} = k''_B * C_B^{\beta_B}$$

Onde k''_B é denominada pseudoconstante de velocidade de consumo de B.

Seguindo o mesmo procedimento anterior, determina-se a constante k''_A fazendo procedimentos experimentais com grande excesso de B de tal forma que sua concentração não varie significativamente.

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = k_A C_A^{\beta_A} C_B^{\beta_B} = k''_A * C_A^{\beta_A}$$

A constante de velocidade verdadeira de consumo de A pode ser obtida a partir de quaisquer valores das pseudoconstantes de velocidade.

Exemplo de cálculo: A reação A + B -> produtos, é realizada em um reator batelada em condições tais que a velocidade de reação depende da concentração de ambos os reagentes. Em um experimento com concentrações iniciais de reagentes iguais a $C_{A0}=8*10^{-4}$ mol/L e $C_{B0}=0,1$ mol/L

Foram obtidos os seguintes dados:

(-ra) [mol/L*min]	0	4,5	2	0,5
$10^4 * C_A$ [mol/L]	8	6	4	2

Calcule a ordem de reação e a pseudoconstante de velocidade k' .

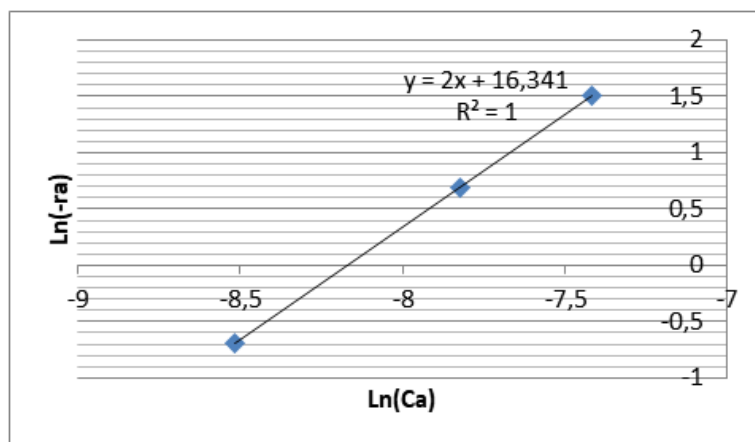
Considerando a estequiometria, o consumo de A não altera significativamente a concentração de B.

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = k_A C_A^{\beta_A} C_B^{\beta_B} = k^l * C_A^{\beta_A}$$

Linearização dos dados:

$(-ra)$ [mol/L*min]	$10^4 * Ca$ [mol/L]	$Ln(-ra)$	$Ln(Ca)$
0	0	#NÚM!	#NÚM!
4,5	6	1,504077	-7,41858
2	4	0,693147	-7,82405
0,5	2	-0,69315	-8,51719

Determinação dos parâmetros cinéticos da taxa



$$K' = \exp(16,341) = 1,25 \cdot 10^7 \text{ [L/(mol*min)]}$$

Aula 32 - MÉTODO DAS VELOCIDADES INICIAIS

O método das velocidades iniciais envolve a medida da velocidade de reação em tempos muito curtos, antes que ocorra qualquer mudança significativa na concentração do reagente que está sendo monitorado. O procedimento geral para avaliar os parâmetros cinéticos é o mesmo do método diferencial, exceto que são usadas baixíssimas conversões e cada medida de velocidade de reação envolve um novo experimento.

A velocidade inicial de reação é encontrada pela diferenciação dos dados experimentais de concentração em função do tempo e pela extrapolação do coeficiente angular para tempo igual a zero.

Para uma reação cuja expressão da velocidade da reação é dada pela equação abaixo, pode-se determinar a ordem de reação de consumo do reagente A realizando-se diversos experimentos com diferentes concentrações iniciais de A e mantendo-se a mesma concentração inicial de B.

Dados de $(-r_{A0})=f(C_{A0} [\text{mol/L}], C_{B0} [\text{mol/L}])$

ensaio	$C_{A0} * 10^4$	$C_{B0} * 10^4$	$(-r_{A0} * 10^8)$
1	2,49	8,28	2,071
2	3,31	8,28	2,609
3	4,14	8,28	3,438
4	4,97	8,28	4,142
5	6,63	8,28	5,301
6	4,14	4,14	1,367
7	4,14	8,28	3,313
8	4,14	16,56	6,212
9	4,14	24,85	9,152
10	4,14	41,41	13,79

Considerando os pontos de 1 a 5, onde C_{B0} é constante e C_{A0} variou:

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = k_A C_A^{\beta_A} C_B^{\beta_B} = k^l * C_A^{\beta_A}$$

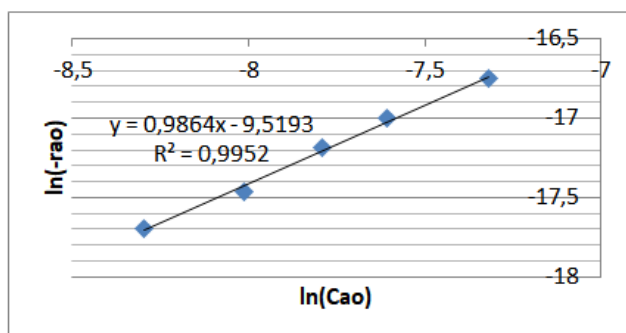
$$\ln\left(\frac{-dC_{A0}}{dt}\right) = \ln(k) + \ln(C_{A0}^{\beta_A}) + \ln(C_{B0}^{\beta_B})$$

$$= \ln(k) + \beta_A * \ln(C_{A0}) + \beta_B * \ln(C_{B0})$$

Se C_{B0} é constante, então $\beta_B * \ln(C_{B0})$ também é constante e $\ln(k) + \beta_B * \ln(C_{B0})$ também é constante.

A expressão a ser avaliada fica:

$$\ln\left(\frac{-dC_{A0}}{dt}\right) = \ln\left(k + (C_{B0})^{\beta_B}\right) + \beta_A * \ln(C_{A0}) = \ln(k^l) + \beta_A * \ln(C_{A0})$$



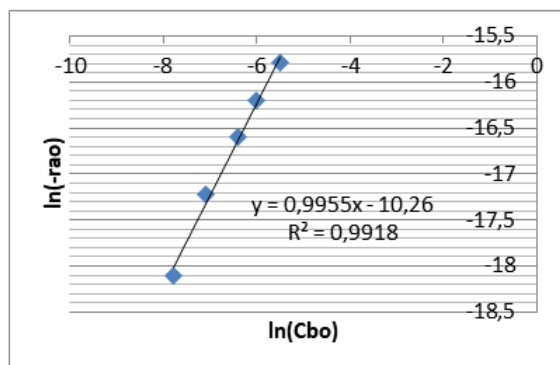
$$n=0,9864$$

$$K' = \exp(-9,5193) = 7,34 * 10^{-5}$$

Se C_{A0} é constante, então $\beta_A * \ln(C_{A0})$ também é constante e $\ln(k) + \beta_A * \ln(C_{A0})$ também é constante.

A expressão a ser avaliada fica:

$$\ln\left(\frac{-dC_{A_0}}{dt}\right) = \ln\left(k + (C_{A_0})^{\beta_A}\right) + \beta_B * \ln(C_{B_0}) = \ln(k'') + \beta_B * \ln(C_{B_0})$$



$$N=0,9955$$

$$K'' = \exp(-10,26) = 3,5 \cdot 10^{-5}$$

A expressão da taxa fica:

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = [\exp(-9,5193) + \exp(-10,26)]/2 * C_A^{0,9864} C_B^{0,9955}$$

$$-r_{A_0} = 5,42134 * 10^{-5} * C_A^{0,9864} C_B^{0,9955}$$

Atividades VI.3:

Fazer leitura Capítulo 5 do livro Cinética Química das Reações Homogêneas de BENEDITO I. DA SILVEIRA.

Fazer novamente leitura do Capítulo 5 do Fogler.

Referencial Bibliográfico

- FOGLER, H.S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. 4 ed. LCT, Rio de Janeiro, 2009. ISBN: 9788521617167
- LEVENSPIEL, O., Engenharia das reações químicas. tradução da 3ª edição Americana, Editora. Edgard Blücher Ltda., 2000. ISBN: 9788521202752
- DA SILVEIRA, B.I. Cinética Química das Reações Homogêneas. 2ª edição, Blucher, 2015. ISBN: 9788521209225
- HILL, C. An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design. John Willey & Sons Inc. New York, 1977.

- SMITH, J.M. Chemical Engineering Kinetics, 3 ed. McGraw Hill, Auckland, 1981.
- FROMENT, G.F., BISCHOFF, K.B. Chemical Reactor Analysis and Design, 2 ed. John Wiley & Sons Inc. New York, 1990.
- LEVENSPIEL, O. Termodinâmica Amistosa Para Engenheiros, Edgard Blucher, São Paulo, 2002.
- RAWLINGS, J.; EKERDT, J. Chemical Reactor Analysis and Design Fundamentals, Nob Hill Pub. 2002.
- SMITH, J.M.; NESS, H.V.; ABBOTT, M. Introdução à termodinâmica da Engenharia Química. 7 ed. Editora LCT, Rio de Janeiro. 2007.